

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИШНПТ

_____ А.Н. Яковлев

«_____» _____ 2019 г.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ОТ
СГОРАНИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ
СИЛИКАТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Методические указания

к лабораторным занятиям и самостоятельной работе по дисциплине «Состояние и перспективы использования минеральной сырьевой базы» магистрантов направления 18.04.01 «Химическая технология»

ТОМСК 2019

УДК 666.3/7.001.24 (031)

Исследование физико-химических и технологических свойств золошлаковых отходов ТЭС в качестве сырья для силикатных технологий.

Методические указания к лабораторным занятиям и самостоятельной работе по дисциплине «Состояние и перспективы использования минеральной сырьевой базы» магистрантов направления 18.04.01 «Химическая технология».

Составители: д.т.н., профессор Вакалова Т.В.

Рецензент: д.т.н., профессор Хабас Т.А.

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром НОЦ Н.М. Кижнера
протокол № 5 от 04.09.2019 г.

Руководитель НОЦ Н.М. Кижнера

д.х.н., профессор

Краснокутская Е.А.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕХНОГЕННОМ МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Общемировой проблемой в последние десятилетия стала необходимость обеспечения безотходного использования недр в комплексе с бережным отношением к экосистеме. Серьёзность ситуации обусловлена постоянным ростом масштабов добычи минерального сырья, увеличения складированных попутно добытых неиспользуемых пород и веществ, остающихся после переработки минерального сырья. Воздействие последних на компоненты ландшафта и на людей особенно опасно.

Полное использование всех добываемых природных компонентов, а также—созданных и накопленных человеком, становится всё более актуальным и является важнейшим направлением в их использовании на основе безотходных технологий.

Максимальное вовлечение в промышленный оборот всех ресурсов минерального сырья, включая отходы, повышает экономическую эффективность совокупного цикла работ геологической, горнодобывающей и перерабатывающей отраслей. Это также важно с позиций охраны природы при разработке месторождений и деятельности обогатительных комбинатов.

Техногенные минеральные объекты (далее – ТМО) – скопления техногенных минеральных образований на поверхности Земли и в специальных хранилищах, по количеству и качеству содержащегося минерального сырья пригодные для промышленного использования. ТМО характеризуются различными количественными параметрами и качественными свойствами, условиями и временем образования, экологическим воздействием на окружающую среду.

Техногенные минеральные образования представляют собой скопления минеральных образований, горных масс, жидкостей и смесей, содержащих полезные компоненты, являющиеся отходами горнодобывающих, обогатительных, металлургических и других видов производств.

Техногенные минеральные образования, которые по количественным, качественным, технологическим и технико-экономическим показателям обеспечивают возможность и экономическую целесообразность их промышленного освоения, относятся к *техногенным месторождениям* полезных ископаемых.

Техногенные минеральные объекты по принадлежности к определенным отраслям промышленности, предприятиям горнопромышленного производства и способам формирования разделяются на пять типов:

- техногенные минеральные объекты горнодобывающих предприятий, представленные отвалами вскрышных и рудовмещающих пород, забалансовых и некондиционных руд;

- техногенные минеральные объекты обогатительных фабрик представляют собой отвалы (хвосты) обогащения;
- техногенные минеральные объекты металлургических заводов, представленные металлургическими шлаками;
- техногенные минеральные объекты химической промышленности представляют собой отходы химической переработки (шламы и др.);
- техногенные минеральные объекты топливной энергетики представлены золошлаковыми отходами тепловых электростанций.

Техногенные минеральное сырье может использоваться для извлечения полезных компонентов, в качестве строительных материалов, минеральных удобрений и др.

Для промышленного освоения наибольший практический интерес представляют отходы обогащения металлургического производства, в которых содержится цветные, редкие и благородные металлы. Отходы обогащения руд, металлургические и шламы в основном применяют в качестве рудного сырья.

В качестве горнотехнического сырья используют хвосты обогащения, металлургические шлаки, золошлаковые отходы тепловых электростанций и отходы химической промышленности. Они применяются для доизвлечения ценных компонентов (баритов, асбеста, графита, флюорита, слюд, талька и др.) и производства флюсовых, формовочных и огнеупорных материалов.

В качестве агрохимического сырья техногенные минеральные образования используют для доизвлечения ценных компонентов (апатита, фосфорита).

Техногенные минеральное сырье (шлаки, золошлаковые отходы, хвосты обогащения и др.) широко применяют в строительной индустрии для производства бетонов, цементов, строительных материалов.

2. ЗОЛОШЛАКОВЫЕ ОТХОДЫ ОТ СГОРАНИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА НА ТЭС – ПЕРСПЕКТИВНОЕ ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ

Развитие топливно-энергетического комплекса, строительной индустрии, строительство городов и новых населенных пунктов, экологические и связанные с ними социальные проблемы прямо или косвенно зависят от утилизации твердых продуктов сгорания углей – зол уноса и шлаков. В СССР их не разделяли и отправляли вместе гидротранспортом в золоотвалы, порождая золошлаковые отходы в огромном количестве в городской черте или в непосредственной близости. Эта проблема приобретает особую остроту в России в связи с суровыми климатическими условиями, а также рассогласованием в сроках производства и потенциального потребления твердых продуктов от сгорания углей.

В разработанной Энергетической стратегии России на период до 2020 года, основные положения которой были одобрены правительством в 2000 г., намечен устойчивый рост электропотребления 2–3 % в год. Будут развиваться экологически чистые электростанции с использованием возобновляемых источников энергии, в т.ч. ветровые, приливные, геотермальные и основанные на сжигании биотоплива станции, микро-ГЭС и т.п., однако в сумме эти источники дадут 0,01 % вырабатываемой энергии. Основой электроэнергетики останутся тепловые электростанции, удельный вес которых в структуре установленной мощности сохранится на уровне 67–70 %.

В России переработка золошлаковых отходов составляет 10% от годового выхода. Для сравнения в Германии утилизируется около 100%, в Индии более 50%, в Финляндии, Великобритании более 60%, США – 25%. Золошлаковые отходы отрицательно влияют на окружающую среду, занимают большие площади, пылят, загрязняют подземные воды.

На территории России используется более 300 ТЭС, что составляет 70% от всего энергетического баланса. При этом около 30% ТЭС работают на каменном угле. Сжигая уголь, ТЭС получают тепловую энергию и генерируют электрическую. Отрицательной стороной этого процесса является образование побочных продуктов сжигания угля – летучая зола (зола уноса) и шлак. За год в России образуется порядка 50 млн. тонн золошлаковых отходов. В золошлакоотвалах ТЭС накоплено свыше 1,5 млрд. тонн отходов, общая площадь которых достигает 2000 км². К 2020 году доля угля, сжигаемого на ТЭС, возрастет до 40%, что приведет к еще большему образованию и накоплению золошлаковых отходов.

В настоящее время в целом по стране утилизируется не более 5–10 % золошлакового материала в различных отраслях строительства и промышленности. Остаток хранится в золошлакоотвалах без использования. При этом накопление золошлаков не прекращается, а с учетом растущих потребностей в электроэнергии и недостаточных темпов развития других источников ее производства, увеличение количества складированных золошлаковых отходов будет возрастать.

Золошлаковые материалы по химическому и минералогическому составу во многом идентичны природному минеральному сырью. Использование их в промышленности, строительной индустрии и сельском хозяйстве – один из стратегических путей решения экологической проблемы в зоне работы ТЭС.

3. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Отбор средней пробы, подготовка сырья к испытанию

Цель работы:

Подготовка представительной пробы сырья, необходимой для дальнейших лабораторных испытаний.

Приборы и материалы:

1. Зола
2. Ступка с фарфоровым пестиком.
3. Эксикатор.
4. Сито № 1.
5. Фанерный лист.

Порядок выполнения работы

Для надежной оценки сырьевых материалов необходимы *представительные пробы*, отбор и подготовка которых может быть произведена *методом квартования*. Для этого проба сырья, высушенная до воздушно-сухого состояния и раздробленная до размера кусков 2 – 3 см, высыпается на лист фанеры и укладывается в виде диска равномерной толщины. Материал разделяется двумя перпендикулярными линиями на четыре равные части; две противоположные части отбрасывают, а две оставшиеся перемешивают, и теми же приемами уменьшают наполовину, повторяя операцию до тех пор, пока не останется проба массой 2 кг.

Средняя проба измельчается в ступке, просеивается через сито с размером ячейки 1 мм и хранится в эксикаторе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

«Определение химического состава золы уноса методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии»

Цель работы:

Определить химический состав золосодержащего техногенного сырья.

Теоретическая часть

1. Основные сведения об особенностях химического состава зол и шлаков

Состав золошлакового материала определяют количественным соотношением входящих в него минералов, которые зависят от минералогического состава исходной части топлива.

Химический состав золы дает представление о составе минеральных веществ угля. Зола углей обычно представляет подавляющую массу (96 %) оксидов кремния, алюминия, железа, кальция и магния. Лишь в небольшом количестве в ней содержатся соединения натрия, калия. В некоторых углях и в золе находится небольшое количество драгоценных металлов (золото, серебро, платина), а также редкие и рассеянные элементы.

Главные составляющие золошлаковых материалов – это оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , CaO , MgO . Небольшая доля приходится на сульфаты CaSO_4 , MgSO_4 , FeSO_4 . В еще меньших количествах присутствуют фосфаты, оксиды щелочных металлов K_2O , Na_2O . В золошлаковых материалах могут содержаться биогенные (фтор, марганец, кобальт, свинец, медь и др.) и токсичные (бор, ванадий, мышьяк, стронций, бериллий и др.) микроэлементы.

Химический состав золы при сжигании различных марок твердых топлив изменяется в довольно широких пределах: 10–68 % SiO_2 ; 10–40 % Al_2O_3 ; 2–30 % Fe_2O_3 ; 2–70 % CaO ; 0–10 % MgO ; 0–10 % $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$.

Кроме того, в золе содержится небольшое количество соединений германия, ванадия, мышьяка, ртути, бериллия, фториды, также частично переходящие в воду.

Знание химического состава ЗШО является необходимым условием для суждения о ее свойствах и решения вопроса о возможности использования ее в различных отраслях народного хозяйства.

Для определения возможностей дальнейшего использования золошлаковых отходов следует определить основные классификационные признаки: модуль кислотности и основности, силикатный модуль и коэффициент качества.

Модуль кислотности был определен отношением суммы кислых оксидов к сумме основных, что дало следующие результаты: для проб с электрофилтра модуль кислотности равен 2,9, для проб с золошлакоотвала – 4,7.

Модуль основности рассчитывали, определяли отношение суммы основных оксидов к сумме кислых. Результаты получились следующие: для проб с электрофилтра 0,2 единицы, для проб с золошлакоотвала – 0,16.

Силикатный модуль рассчитывается как отношения оксида кремния к сумме оксидов алюминия и железа со следующими значениями: для проб с электрофилтра 1,7 единицы, для проб с золошлакоотвала – 1,9.

Коэффициент качества показывает отношение оксидов, повышающих гидравлическую активность (кальция, алюминия, магния) к оксидам,

снижающим ее (кремний, титан). Для проб с электрофилтра коэффициент качества равен 0,7, для проб с золошлакоотвала – 0,54.

Классификация зол для строительных материалов

С целью выбора рационального направления использования золошлаковых материалов их классифицируют по различным признакам. Поскольку состав и свойства их отличаются непостоянством, единой классификации золошлаковых материалов, которая охватывала бы все признаки, еще не создано. Поэтому существуют несколько классификаций, применяемых в строительстве.

В соответствии с ГОСТ 25818-91 все золы по *виду сжигаемого угля* подразделяют на:

- антрацитовые, образующиеся при сжигании антрацита, полуантрацита и тощего каменного угля (А);
- каменноугольные, образующиеся при сжигании каменного, кроме тощего, угля (КУ);
- бурогоугольные, образующиеся при сжигании бурого угля (Б).

Существует ряд классификаций зол ТЭС *по химическому составу*.

В основу их положено содержание различных оксидов: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO .

В зависимости от их соотношения золы делят на два класса:

- I - золы, при смешении с водой затвердевающие в камневидное тело;
- II -- затвердевающие лишь при смешении с известью и водой, т.е. обладающие пуццолановыми свойствами.

Этот признак наиболее важен, потому что золы, имеющие высокую гидравлическую активность и способность к самостоятельному твердению, обычно непригодны для получения многих обжиговых материалов.

В зависимости от *химического состава* золы подразделяют на типы:

- кислые (К) -- антрацитовые, каменноугольные и бурогоугольные, содержащие оксид кальция до 10 %;
- основные (О) - бурогоугольные, содержащие оксид кальция более 10 % по массе.

Класс золы определяется значением *модуля основности*, выраженного отношением $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$.

По содержанию $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ все золы классифицируются на:

- высококальцевые - $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ более 10% ,
- низкокальцевые - $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ менее 10%.

Зола с высоким содержанием $\text{CaO} + \text{MgO}$ целесообразно использовать в первую очередь в качестве сырья для производства вяжущих веществ, а низкокальциевые -- в качестве активных заполнителей в ячеистых бетонах, активных минеральных добавок к цементам и бетонам, в производстве кирпича, искусственных пористых заполнителей и т.д.

В соответствии с ОСТ 34 70-542-81 «Зола-унос тепловых электростанций. Общие технические требования» зола классифицирует исходя из районирования многочисленных месторождений угля и подчинения их крупным регионам. Этот стандарт устанавливает требования к пылевидным золам, полученным при сжигании донецких, подмосковных, львовско-волынских, кузнецких, экибастузских, ирша-бородинских, назаровских углей и прибалтийских сланцев. Помимо показателей химического состава и дисперсности нормируется характеристика плавкости зол, что необходимо в случае их применения для производства обжиговых материалов.

Помимо приведенных в стандартах существует ряд классификаций, разработанных различными исследователями, например, в зависимости от ***места осаждения и отбора зол.***

По-разному осажденные зола отличаются существенными особенностями.

Зола-провал, выпадающая из турбулентных потоков газов в бункер подпочного пространства, имеет крупные частицы с наибольшей истинной плотностью.

Зола-унос, выносимая из зоны сгорания топлива дымовыми газами и улавливаемая в аппаратах очистки, высокодисперсна.

Чем больше ступеней очистки проходят отходящие газы, тем мельче выпадающие из них частицы золы.

Мелкие и мельчайшие фракции золы содержат наибольшее количество шарообразных частиц и меньше несгоревших органических остатков. При добавке в бетон они наиболее активно проявляют пуццолановые свойства и повышают удобоукладываемость бетонной смеси.

В случае использования зол в технологии вяжущих материалов по ***активности золы*** они классифицируются на:

- активные,
- скрытоактивные,
- инертные.

1. Активные зола характеризуются значениями модуля основности (M_o), равным = 0,5 – 2, модуля кислотности (K_k), равным 1 – 3,6; содержанием общего оксида кальция $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ - 20-60%, свободного оксида кальция $\text{CaO}_{\text{своб.}}$ - до 30 %,

2. Скрытоактивные золы характеризуются значениями $M_o = 0,1 - 0,5$; $CaO_{общ.} - 5 - 20 \%$; $CaO_{своб.} - \text{до } 0 - 2 \%$; $K_k = 0,5 - 1,5$.

3. Инертные золы - M_o менее $0,1$; $CaO_{общ.} - 0,5 - 5 \%$; $CaO_{своб.} - \text{до } 0 - 1 \%$; $K_k = 0,4 - 0,9$.

К первой группе относятся золы, обладающие самостоятельными вяжущими свойствами, вторая и третья группы, главным образом, кислые золы, не обладающие самостоятельными вяжущими свойствами и требующие активаторов твердения.

Обозначение марки золы включает вид сжигаемого угля, тип и вид золы, обозначение настоящего стандарта.

Пример условного обозначения каменноугольной кислой золы, применяемой для изготовления железобетонных конструкций:

ЗУ КУК-1 ГОСТ 25818-91

Золы в зависимости *от качественных показателей* подразделяют на 4 вида:

- I -- для железобетонных конструкций и изделий из тяжелого и легкого бетонов;
- II -- для бетонных конструкций и изделий из тяжелого и легкого бетонов, строительных растворов;
- III -- для изделий и конструкций из ячеистого бетона;
- IV -- для бетонных и железобетонных изделий и конструкций, работающих в особо тяжелых условиях (гидротехнические сооружения, дороги, аэродромы и др.).

Таблица 1- Качественные показатели зол различных видов

Наименование показателя	Вид сжигаемого угля	Значение показателя в зависимости от вида золы			
		I	II	III	IV
1. Содержание оксида кальция, CaO , мас. %					
- для кислой золы, не более	Любой	10	10	10	10
- для основной золы, св. в т.ч. :	Бурый	10	10	10	10
свободного оксида кальция $CaO_{своб.}$, не более:					
- для кислой золы	Любой	Не нормируется			
- для основной золы	Бурый	5	5	Не нормируется	2
2. Содержание оксида магния, % (по массе), не более	Любой	5	5	Не нормируется	5
3. Содержание сернистых и					

сернокислых соединений в пересчете на SO_3 , % (по массе), не более:					
- для кислой золы	Любой	3	5	3	3
- для основной золы	Бурый	5	5	6	3
4. Содержание щелочных оксидов в пересчете на Na_2O , % (по массе), не более:					
- для кислой золы	Любой	3	3	3	3
- для основной золы	Бурый	1,5	1,5	3,5	1,5
5. Потеря массы при прокаливании (п.п.п.), % по массе, не более:					
- для кислой золы	Антрацитовый	20	25	10	10
	Каменный	10	15	7	5
	Бурый	3	5	5	2
- для основной золы	Бурый	3	5	3	3
6. Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$, не менее:					
- для кислой золы	Любой	250	150	250	300
- для основной золы	Бурый	250	200	150	300
7. Остаток на сите N 008, % по массе, не более:					
- для кислой золы	Любой	20	30	20	15
- для основной золы	Бурый	20	20	30	15

2. Особенности определения химического состава вещества методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Одним из самых распространенных микроаналитических методов является энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС, либо EDS, иногда можно встретить формулировки EDX или EDXS).

Еще до 1920 г. было хорошо известно, что каждый химический элемент испускает характеристическое рентгеновское излучение, если он возбуждается электронами или первичными рентгеновскими лучами достаточной энергии. Наблюдалось также, что интенсивности характеристических линий элемента зависят от количества, в котором элемент присутствует в образце.

Рентгеновское излучение возникает, когда пучок электронов высокой энергии проникает в материал. Такие рентгеновские лучи всегда создаются в СЭМ независимо от того, присутствует ли детектор рентгеновского излучения или нет.

Для осуществления ЭДС анализа можно просто подключить рентгеновский детектор к камере СЭМ. Это преимущество данного метода.

Рентгеновское излучение, вызванное электронной бомбардировкой материалов, бывает двух типов: *характеристическое и тормозное* излучение.

Характеристическое рентгеновское излучение появляется, когда падающий электрон высокой энергии сталкивается с атомом вещества и выбивает электрон с внутренней оболочки атома вещества, освобождая при этом вакансию, см. рисунок 1.

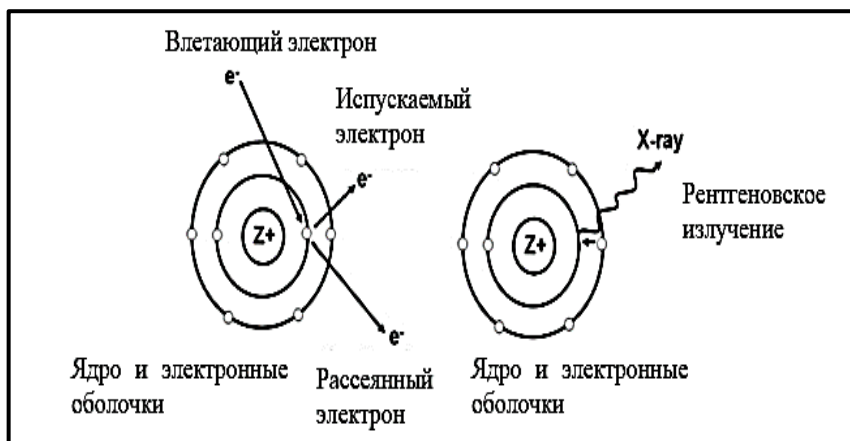


Рисунок 1. Образование рентгеновского излучения

Поскольку характеристическое рентгеновское излучение имеет конкретную энергию, соответствующую каждому элементу, то, измеряя энергию пика излучения можно проводить идентификацию элементов. При этом измеряя интегральную интенсивность пика, можно определить количественное содержание данных элементов в веществе.

Физики обычно обозначают электронные оболочки буквами K, L, M, N и O. Такое обозначение может быть менее знакомо, чем более общие обозначения, используемые химиками: 1S1/2, 2S1/2, 2P1/2 и т.д. Однако под данными обозначениями подразумевают одно и то же (рис.2).

M5	3d5/2
M4	3d3/2
M3	3p3/2
M2	3p1/2
M1	3s1/2
L3	2p3/2
L2	2p1/2
L1	2s1/2
K	1s1/2
Обозначения, принятые в физике	Обозначения, принятые в химии

Рисунок 2. Сравнение двух разных обозначений электронных оболочек

Как правило, самая сильная линия с наибольшим количеством рентгеновских отсчетов называется α -линией, следующая называется β -линией и т.д. (Каждый уровень характеризуется общим начальным уровнем ионизации и содержит небольшой набор отдельных линий, обозначаемых в порядке убывания длины волны индексами α , β , γ и т.д.)

На рисунке 3 показана диаграмма расположения уровней и подуровней.

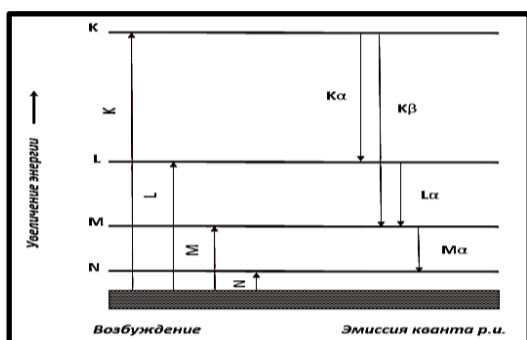


Рисунок 3 Диаграмма расположения уровней и подуровней

На диаграмме энергия атома представлена как энергия различных вакантных состояний в результате взаимодействия с падающим пучком электронов.

Если электрон выбивается с K –уровня, энергия атома возрастает на величину K– уровня, если при этом электрон с L–уровня перейдет на K–уровень и заполнит образовавшуюся вакансию, то энергия атома уменьшится до величины L–уровня, но при этом будет сформирована вакансия на L–уровне, которая будет заполнена электроном с еще меньшей энергией (M,N...). Энергия такого рентгеновского излучения для K-уровня определяется:

$$E_{K\alpha} = E_K - E_L$$

Поскольку подуровни L₂ и L₃ имеют немного разные энергии, то линия K α на самом деле разделяется на две линии, K α_1 и K α_2 , но эти линии слишком близки по энергии (~ 1 эВ для Si) для ЭДС-детектора, чтобы он смог их идентифицировать. На самом деле, для легких элементов, таких как Si, даже K α и K β линии не будут различаться, так как разница энергии между ними составляет всего 90 эВ.

С другой стороны, если один из электронов M-уровня занимает вакансию на K-уровне, то это приводит к линии K β рентгеновского излучения. Если вместо этого был испущен электрон подуровня L₃, то электрон подуровня M₄ или M₅ мог тогда занять освободившуюся вакансию, образовав линию L α рентгеновского излучения.

В наблюдаемом элементе должно быть достаточно электронов для возникновения конкретной рентгеновской линии. Например, H, He, и Li не могут излучать характеристическое рентгеновское излучение вообще. Элементы, не имеющие, по крайней мере, нескольких электронов M уровня не могут излучать рентгеновские лучи L-линии. В общем, чем выше атомный номер элемента, тем больше линий рентгеновского излучения можно зафиксировать, как было указано ранее. Типичный спектр рентгеновского излучения показан на рисунке 4.

Типичный спектр рентгеновского излучения показан на рисунке 4.

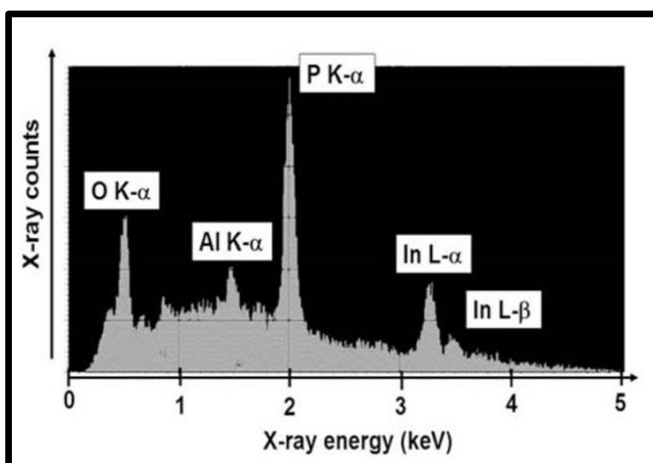


Рисунок 4 - Пример спектра рентгеновского излучения

В дополнение к характеристическому рентгеновскому излучению, также существует общий сплошной рентгеновский фон, который называется «тормозное излучение», вид которого не зависит от вещества. Тормозное излучение вызвано замедлением электронов при их прохождении через образец. Оно будет производить сплошной фон рентгеновских лучей от близкой к нулю энергии вплоть до энергии первичного пучка электронов СЭМ, E_0 . Количество тормозного излучения в некоторой степени зависит от среднего атомного номера образца, однако оно не является хорошим источником для получения достоверной количественной информации и просто действует как мешающий источник фонового шума для рентгеновского анализа.

Работа с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией включает в себя качественный анализ и количественный рентгеновский анализ.

Результаты количественного рентгеновского анализа могут быть достигнуты с точностью до 1%. Этот тип работы требует тщательного анализа и должен быть сделан с использованием ссылки на стандарты для всех анализируемых элементов. Хотя большинство компьютерных программ рентгеноструктурного анализа будут работать с «количественной оценкой без стандартов», это не всегда приводит к надежному количественному результату.

В большинстве случаев такие методы анализа, как ЭДС, подсчитывают количество атомов и, следовательно, сообщают атомный процент содержания элемента в образце, но некоторые компьютерные программы могут конвертировать результаты к весовому проценту. Важно знать, какой метод использовался.

При проведении анализа важно правильно подготовить анализируемый объект. Идеальная проба должна быть подготовлена соответствующим образом, т.е. должна: - воспроизводить состав материала; - быть однородной; - иметь толщину, достаточную для того, чтобы удовлетворять требованиям пробы с «бесконечной» для выхода характеристического излучения.

Плотные материалы, типа горных пород, почв, шлаков и им подобных должны быть измельчены, например, в щековой дробилке. Затем материал, раздробленный на куски, превращают в очень мелкий порошок с помощью конусного виброизмельчителя, дисковой вибромельницы или шаровой мельницы, чтобы сделать его пригодным для анализа.

Для энергодисперсионного анализа порошкообразных проб наиболее важным условием является однородность и мелкозернистость пробы. В то же время, очень важна воспроизводимость состава проб. Размер частиц предпочтительно должен быть меньше 50 мкм. Чем меньше и однороднее будет размер частиц пробы, тем более однородной по химическому составу будет анализируемая проба.

Экспериментальная часть

1. Подготовить пробу анализируемого сырьевого материала
2. Ознакомиться с практикой проведения энергодисперсионного анализа.
2. Получить результаты энергодисперсионного анализа анализируемого объекта.
3. Описать полученные результаты.

Результаты энергодисперсионного анализа исследуемых сырьевых материалов представить в виде таблицы.

Таблица – Химический состав исследуемых зол

Сырье	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

«Определение фазового состава золосодержащего сырья рентгеновским методом»

Цель работы:

Определить вещественный состав золосодержащего техногенного сырья.

Общие сведения

Классификация зол ТЭС *по фазовому составу* учитывает три возможные фазовые составляющие:

- стекло, возникающее при быстром охлаждении расплавленных минеральных компонентов топлива;
- частично закристаллизованная фаза, образующаяся при медленном охлаждении шлакового расплава;

- аморфизованное вещество неорганической части топлива.

Наиболее активная составляющая зол и шлаков -- *стекло*.

Аморфизованное глинистое вещество также является активной составляющей. Частично закристаллизованная фаза обладает пониженной активностью. От соотношения трех указанных фазовых составляющих и их индивидуальных особенностей зависит гидравлическая активность зол и шлаков, а, следовательно, и возможные направления их использования.

Метод *рентгенофазового анализа* основан на использовании рентгеновского излучения – электромагнитных волн с длиной волны от нескольких сотен до десятков долей ангстрема. Поскольку длина электромагнитной волны сопоставима с расстоянием между упорядоченными атомами в решетке кристаллов, то кристаллическая решетка является для излучения дифракционной решеткой.

Сущность рентгенофазового анализа заключается в изучении дифракционной картины, полученной при отражении рентгеновских лучей от атомных плоскостей в структуре кристаллических веществ.

В основе рентгеновского анализа кристаллов лежит уравнение Вульфа – Брэггов, которое используют для расчета межплоскостных расстояний, являющихся характеристикой конкретной кристаллической решетки.

$$2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda,$$

где d – межплоскостное расстояние, Å;

θ – угол скольжения пучка рентгеновских лучей, °;

λ – длина волны рентгеновского излучения, Å;

n – порядок отражения (1, 2, 3...).

Интенсивность дифракционного максимума, соответствующего данному межплоскостному расстоянию, будет соответствовать интенсивности отраженного луча, то есть его величина будет пропорциональна заселенности семейства данных плоскостей атомами.

Для съемки рентгеновских дифрактограмм используются порошкообразные материалы. Материалы измельчались в агатовой ступке агатовым пестиком до прохождения их через сито № 0063.

Анализ проводится с помощью аппарата ДРОН-3М, оснащенного рентгеновскими трубками типа БСВ-24 с CuK_α -излучением (длина волны 1,54056 Å).

Съемка проводится при напряжении на паре анод-катод 35 кВ при значении анодного тока 25 мА. Скорость съемки составляет 4 град/мин.

Расшифровка происходит путем определения значений межплоскостных расстояний (d/n) и относительных интенсивностей рефлексов ($I_{\text{отн}}$). Сравнивая с табличными рентгеновскими характеристиками чистых кристаллических фаз с полученным набором основных рефлексов

исследуемого образца, исследуется вещественный состав сырьевых материалов или фазовый состав готовых керамических изделий.

Экспериментальная часть

1. Подготовить пробу анализируемого сырьевого материала
2. Ознакомиться с практикой работы на рентгеновском дифрактометре
3. Получить рентгеновские дифрактограммы анализируемого объекта.
4. Провести расшифровку полученных дифрактограмм и установить вещественный состав анализируемых объектов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

«Исследование морфологических особенностей золошлакового сырья методом растровой электронной микроскопии»

Цель работы:

Исследование петрологических особенностей золосодержащих материалов (размеров и формы зёрен, кристаллографической огранки зёрен, степени их совершенства).

Теоретическая часть

Электронная микроскопия - совокупность методов исследования с помощью электронных микроскопов микроструктур тел (вплоть до атомно-молекулярного уровня), их локального состава и локализованных на поверхностях или в микрообъёмах тел электрических и магнитных полей ("микрочерез").

Электронный микроскоп - это прибор, позволяющий получать изображение объектов с максимальным увеличением до 10^6 раз.

Схемы хода лучей в световом и электронном микроскопе аналогичны, только в электронном приборе в качестве линз выступают магнитные устройства, а вместо источника света используется электронная пушка.

Сходство схем хода лучей светового и электронного микроскопа, однако, не определяет аналогии изображения. В электронном микроскопе изображение формируется за счет рассеяния электронов в результате дифракции или поглощения при прохождении пучка через участки объекта, отличающиеся по толщине или плотности. Использование для "освещения" объекта пучка электронов значительно повышает разрешающую способность микроскопа. *Разрешение* - минимальное расстояние между двумя точками, когда их можно видеть раздельно.

Основными направлениями в современной электронной микроскопии являются просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), растровая микроскопия (РЭМ) и сканирующая микроскопия (СЭМ). Главным отличием этих направлений является способ получения изображения исследуемого объекта.

При *просвечивающей электронной микроскопии* - изображение получается за счет электронов, прошедших сквозь объект (микродифракция) - отсюда использование как можно более тонких срезов или частиц исследуемого объекта для приготовления препаратов. Методы электронной микроскопии

В основу работы *растровой электронной микроскопии* (РЭМ) положен телевизионный принцип развертки тонкого пучка электронов или ионов по поверхности образца. Каждая точка образца последовательно облучается сфокусированным электронным пучком, который перемещается по исследуемой поверхности, в результате возникают ответные сигналы различной физической природы (отраженные и вторичные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение, свет, поглощенный ток и пр.), которые используются для синхронного построения изображения на экране монитора (рис. 5).

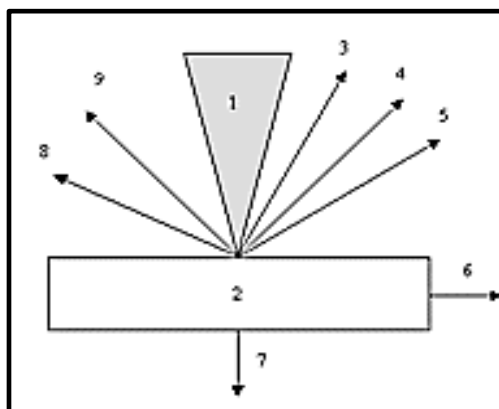


Рисунок 5. Эффекты взаимодействия электронного луча с объектом: 1 - электронный луч; 2 - объект; 3 - отраженные электроны; 4 - вторичные электроны; 5 - Оже-электроны; 6 - ток поглощенных электронов; 7 - прошедшие электроны; 8 - катодолуминесцентное излучение; 9 - рентгеновское излучение

Растровая электронная микроскопия обладает разрешением порядка- 6 нм, что на порядок больше возможностей лучших световых микроскопов. Это позволяет изучать любые массивные образцы без предварительной подготовки в диапазоне увеличений до 150 000 крат.

РЭМ позволяет изучать микроструктуру поверхности одного и того же участка объекта при различных режимах, во вторичном излучении; вторичных электронах; в электронах, поглощенных объектом (быстрых электронах).

С помощью РЭМ можно наблюдать:

- структуру и топографию поверхности объекта при послойном стравливании;
- определять химический состав в локальных участках образца;
- рассматривать распределение химических элементов по поверхности объекта при послойном анализе;
- наблюдать кинетику роста и растворения микрокристаллов;
- исследовать флюидные и другие включения, имеющиеся вблизи поверхности,

- проводить их количественную стереометрию и морфометрию.

Электронная микроскопия позволяет проводить петрологическое описание (размеров и формы зёрен, слагающих тонкодисперсные руды и минералы, кристаллографической огранки зёрен, степени их совершенства) и классификации пород.

Экспериментальная часть

5. Подготовить пробу анализируемого сырьевого материала
6. Ознакомиться с практикой работы на растровом электронном микроскопе.
7. Получить электронные изображения анализируемого объекта.
8. Описать полученные микроснимки.

Рекомендуемая литература

1. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. - М.: МИСИС. – 2002. - 360 с.
2. Классификация отходов ТЭС. – Глобальная сеть рефератов Олбест [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://otherreferats.allbest.ru/manufacture/00093796_0.html
3. Малый Э.А., Дорфман М.Л. Справочник по утилизации отходов ТЭС. – М., 1995. – 158 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ОТ СГОРАНИЯ ТВЕРДОГО
ТОПЛИВА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ СИЛИКАТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Методические указания
к лабораторным занятиям и самостоятельной работе по дисциплине
«Состояние и перспективы использования минеральной сырьевой базы»
магистрантов направления 18.04.01 «Химическая технология»

Составители: профессор НОЦ Н.М. Кижнера, д.т.н.
Вакалова Татьяна Викторовна