

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии
и техногенной безопасности

**Использование межсланцевой глины и твердого минерального остатка
для получения композитов**

АВТОРЕФЕРАТ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ
БАКАЛАВРА

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Попова Никиты Андреевича

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

С.Б. Ромаденкина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2018

Введение. Выпускная квалификационная работа Попова Н.А. посвящена разработке композитов на основе межсланцевой глины и твердого минерального остатка.

В настоящее время в Российской Федерации общий запас горючих сланцев достигает 1 трлн тонн. В Саратовской области находятся 5 месторождений, общим запасом в 9 млрд. тонн, в том числе и Коцебинское – одно из перспективных, запасы которого оцениваются в 4 млрд тонн.

Горючий сланец залегает горизонтальными пластами, которые разделены между собой слоями так называемой межсланцевой глины. В результате добычи горючего сланца также извлекается и межсланцевая глина, которая является сопутствующей породой. Межсланцевая глина может представлять интерес в качестве компонента строительных композитов.

Горючий сланец является технологическим топливом для тепловых электростанций и перерабатывается посредством сжигания. В результате переработки горючего сланца образуются жидкие продукты (так называемая керогеновая нефть), газ и твердый минеральный остаток – сланцевая зола.

Твердый минеральный остаток является отходом сланцевой промышленности и хранится преимущественно открытым образом на золоотвалах. Твердый минеральный остаток представляет собой тонкодисперсный материал, состоящий в основном из частиц размером 5-100 мкм, в связи с чем может легко переноситься воздухом при открытом хранении, загрязняя тем самым окружающую среду. На золоотвалы только с одного предприятия поступает около 800000 тонн твердого минерального остатка в год.

Расширение направлений использования отходов и сопутствующих материалов сланцевой промышленности будет способствовать увеличению ассортимента выпускаемых товаров и решению экологических проблем, что является актуальной задачей на сегодняшний день. .

К настоящему времени существуют не только теоретические, но и практические решения использования твердого минерального остатка и межсланцевой глины в строительной индустрии. Однако, они не получили массового распространения, в связи с чем уровень утилизации отходов сланцевой промышленности остается по-прежнему крайне низок и для РФ составляет приблизительно 4-5%.

Исследована возможность применения твердого минерального остатка и межсланцевой глины в качестве компонентов для получения композитов.

Целью работы является получение композитов с использованием твердого минерального остатка и межсланцевой глины Коцебинского месторождения, а также определение основных эксплуатационных характеристик полученных композитов.

Выпускная квалификационная работа Попова Никиты Андреевича «Использование межсланцевой глины и твердого минерального остатка для получения композитов» состоит из 44 страниц и содержит следующие главы:

Глава 1 – Литературный обзор;

Глава 2 – Объекты и методы исследования;

Глава 3 – Экспериментальная часть.

Основное содержание работы. В первой главе выпускной квалификационной работы выполнен литературный обзор. Представлена информация о геологических характеристиках северного крыла Коцебинского месторождения, а именно: мощности пластов горючего сланца и межсланцевой глины. Рассмотрены общие принципы переработки горючих сланцев, установлено, что наиболее эффективным способом переработки горючих сланцев на сегодняшний день является их термическая обработка, которая заключается в нагревании технологического сырья до полной деструкции керогена. Представлена информация об основных технологических аппаратах: газогенераторах, ретортах, туннельных печах.

Рассмотрены методы термической переработки горючих сланцев, такие как: процесс «Union», «Paraho», «Petrosix», «Superior oil».

Следует отметить, что в результате термической переработки горючих сланцев образуется твердый минеральный остаток в количестве от 45% до 85% по массе, содержание которого определяет зольность. Приведена классификация горючих сланцев по зольности. Выделяют три типа: малозольные горючие сланцы (зольность менее 60 мас. %), средnezольные (зольность до 70 мас. %) и высокозольные (более 70 мас. %).

Установлено, что химический состав горючих сланцев разнообразен, соответственно твердый минеральный остаток в своем составе также имеет разнообразие. Приведена классификация твердого минерального остатка по содержанию веществ. Выделяют силикатный, алюмосиликатный, и карбонатный виды.

Сланцевая зола может представлять интерес в качестве наполнителя или технологической добавки в производстве композиционных материалов. Рассмотрены основные направления использования твердого минерального остатка в строительной сфере.

Твердый минеральный остаток активно используется в дорожном строительстве, при производстве цемента. На основе твердого минерального остатка горючего сланца в настоящее время изготавливают теплоизоляционный газозолобетон и конструктивный ячеистый бетон для использования в качестве стенового материала при возведении жилых, общественных и промышленных зданий.

Минеральный остаток может применяться в качестве заполнителя при производстве тяжелых или легких бетонов. Установлено, что добавление золы к портландцементу в условиях гидротермальной обработки растворов и бетонов благоприятно влияет на прочностные характеристики, а также бетонные смеси с золами обладают большой связностью, лучшей перекачиваемостью, меньшим водоотделением и расслоением.

Использование твердого минерального остатка возможно и в изготовлении кирпича в качестве компоненты шихты.

В патентах РФ представлена информация о керамической массе для получения легковесного кирпича и пористых заполнителей на основе сланцевой золы и межсланцевой глины.

Некоторые всемирно-известные объекты, такие как: тоннель под Ла-Маншем, мост Большой Бельт в Дании, Таллинская телебашня, высотка Бурдж-Халифа в Арабских Эмиратах построены с использованием золы-уноса.

Во второй главе выпускной квалификационной работы представлена информация об объектах и методах исследования. Объектами исследования являются горючий сланец, твердый минеральный остаток и межсланцевая глина Коцебинского месторождения.

Горючий сланец – это комплексное полезное ископаемое, состоящее из органической части – керогена, содержание которого составляет от 10 до 30% от массы – и минеральной части, составляющую от 70 до 90% по массе, которая включает в себя такие соединения, как карбонаты, алюмосиликаты, доломит, оксиды кремния, титана, пирит и прочие соединения.

Твердый минеральный остаток образуется после термической переработки горючего сланца. Он представляет собой тонкодисперсный материал, состоящий в основном из частиц размером 5—100 мкм. Его химико-минералогический состав соответствует составу минеральной части сжигаемого топлива.

Межсланцевая глина является сопутствующей породой и может попутно добываться при добыче горючего сланца.

Рассмотрен процесс термического разложения горючего сланца (пиролиза) в аппарате ретортного типа, представлена технологическая схема установки и ее подробное описание. Описана методика газовой хроматографии для определения состава газа, а также приведены расчетные формулы, необходимые для расчета полученных хроматограмм методом нормализации площадей пиков.

Представлена методика прессования кирпича-сырца. Прессование – это вид обработки сырья давлением при помощи специального оборудования – прессы. При прессовании происходит уплотнение частиц материала, в результате чего удаляется значительная часть влаги и воздуха. От степени уплотнения зависит плотность, прочность и некоторые другие физико-механические свойства. Выделены важные параметры процесса прессования: активность и влажность сырьевой смеси, ее температура, глубина наполнения пресс-формы, а также давление прессы.

Рассмотрены методики определения основных эксплуатационных характеристик, таких как предел прочности при сжатии, влагопоглощение, морозостойкость, сроки схватывания, некоторые физические параметры и необходимые расчетные формулы.

Предел прочности при сжатии – одна из основных эксплуатационных характеристик строительных материалов, которая определяет максимальное механическое напряжение, выше которого материал разрушится или деформируется.

Водопоглощением называется способность материалов впитывать и удерживать воду в своих порах.

Морозостойкость – свойство материалов, насыщенных водой, выдерживать однократное или многократное попеременное замораживание и оттаивание без видимых признаков разрушения и существенной потери прочности на сжатие. Морозостойкость – важный показатель в условиях переменного климата. Если морозостойкость строительного материала низкая, то широкий диапазон перепада температур может существенно снизить прочность как самого материала, так и конструкции в целом. В связи с чем необходимо учитывать данную характеристику при строительстве в соответствии с климатическими особенностями региона.

Например, морозостойкость кирпича, керамических и силикатных камней при объемном замораживании определяется в соответствии с ГОСТ 7025-91.

Отобранные образцы при атмосферном давлении помещаются в емкость, заполненную водой, температурой $20\pm 5^{\circ}\text{C}$, так, чтобы уровень водяной толщии над образцом был не менее 2 см, но не более 10 см и выдерживаются не менее 48 часов. После извлечения образцов из емкости с них удаляются излишки влаги с помощью ткани, затем образцы взвешиваются. Показания весов фиксируются. После взвешивания образцы помещаются в специальную холодильную камеру, где охлаждаются до температуры минус $18\pm 2^{\circ}\text{C}$ и выдерживаются при данной температуре не менее 4 часов. После выдерживания образцы оттаивают при комнатной температуре. Циклы заморозки и оттаивания повторяются необходимое количество раз.

Схватывание – процесс твердения строительного материала, затворенного водой. Определяют начало и конец схватывания. Испытания проводят с помощью прибора Вика. Начало схватывание определяется как время, прошедшее с момента затворения исследуемой смеси водой до того момента, когда игла прибора не доходит до дна чаши на 2-4 мм. Конец схватывания определяется с момента затворения до момента, когда игла прибора погружается в тесто не более чем на 1-2 мм.

В третьей главе рассмотрена экспериментальная часть выпускной квалификационной работы. Представлены параметры процесса термического разложения горючего сланца Коцебинского месторождения (пиролиза): масса сырья (горючий сланец Коцебинского месторождения), температура и давление процесса, скорость нагрева печи.

А также приведены результаты процесса, а именно: результаты обработки хроматограммы (качественный и количественный состав газа) и материальный баланс процесса. Получены жидкие, твердые и газообразные продукты. В результате составления материального баланса процесса определена зольность горючего сланца Коцебинского месторождения. Установлены характерные температурные точки процесса.

Определен фазовый состав горючего сланца посредством рентгенофазового анализа. Установлен химический состав твердого минерального остатка и межсланцевой глины путем рентгенофлюоресцентного анализа на спектрометре EDX-720. Отмечено высокое содержание СаО в твердом минеральном остатке и в межсланцевой глине, что является благоприятным фактором для применения данных материалов в качестве вяжущих компонентов.

На основе полученных данных для твердого минерального остатка и межсланцевой глины рассчитан силикатный модуль для оценки возможности использования данных материалов в качестве компонентов строительных смесей.

Одним из компонентов композитов является межсланцевая глина Коцебинского месторождения. В чистом виде межсланцевая глина содержит большое количество влаги, механических примесей и представлена частицами различных размеров, в связи с чем нуждается в предварительной подготовке перед использованием.

Описана подготовка межсланцевой глины перед приготовлением композиционных составов: размол межсланцевой глины до однородного состояния; удаление механических примесей и отбор фракции до 1 мм; удаление влаги. Определено содержание влаги в межсланцевой глине Коцебинского месторождения.

Методом прессования получены композиты на основе твердого минерального остатка и межсланцевой глины Коцебинского месторождения. Подробно описан процесс прессования и параметры, а также приведена характеристика оборудования.

В результате работы определены основные эксплуатационные характеристики, такие как предел прочности при сжатии, массовое и объемное водопоглощение, морозостойкость по степени повреждений, морозостойкость по потере массы, морозостойкость по потере прочности при сжатии, а также сроки схватывания.

Предел прочности при сжатии определялся на гидравлическом прессе модели П-10. Представлены технические характеристики аппарата и порядок проведения испытания. Морозостойкость определялась с помощью ультранизкотемпературного морозильника марки SANYO. Сроки схватывания установлены при помощи прибора Вика.

Выводы:

- 1) Проведен процесс термического разложения горючего сланца Коцебинского месторождения, составлен материальный баланс процесса, определена зольность горючего сланца - 57,7 мас. %;
- 2) Изучены составы твердого минерального остатка, полученного путем термического разложения горючего сланца Коцебинского месторождения и межсланцевой глины Коцебинского месторождения.
Основным компонентом твердого минерального остатка является оксид кальция, содержание - 59,4 мас. %;
Основными компонентами межсланцевой глины являются оксид кальция, содержание которого составляет 44,2 мас. % и оксид кремния с содержанием 21,6 мас. %;
- 3) Разработаны составы композитов на основе межсланцевой глины и твердого минерального остатка Коцебинского месторождения. Экспериментально установлено, что состав №8 - твердый минеральный остаток (10 мас. %) + межсланцевая глина (90 мас. %) обладает наивысшим, среди полученных составов, пределом прочности при сжатии $R_{сж}$, который составил 22 МПа; а также выдерживает 10 циклов попеременной заморозки и оттаивания без видимых дефектов и может быть рекомендован к использованию;
- 4) По результатам работы опубликована 1 статья в сборнике.