

П Л А З М Е Н Н А Я УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ

Учебное пособие



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ПЛАЗМЕННАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ

Учебное пособие
для обучающихся образовательных учреждений
высшего профессионального образования

Севастополь
СевГУ
2024

УДК 66.092:628.475(075.8)

ББК 30.69:30.61я73

ПЗ7

Р е ц е н з е н т ы :

О.Г. Волокитин – д-р техн. наук, проректор по учебной работе,
советник РААСН, профессор кафедры прикладной механики
и материаловедения, «Томский государственный
архитектурно-строительный университет»

В.М. Завьялов – д-р техн. наук, заведующий кафедрой
«Электроэнергетические системы атомных станций»,
«Севастопольский государственный университет»

Коллектив авторов:

А. Я. Пак, Ж. Болатова, Ю. А. Омельчук, В. Е. Губин

ПЗ7 Плазменная утилизация отходов : учебное пособие для обучающихся образовательных учреждений высшего профессионального образования / А. Я. Пак, Ж. Болатова, Ю. А. Омельчук, В. Е. Губин ; Севастопольский государственный университет, кафедра «Энергетические системы и комплексы традиционных и возобновляемых источников». – Севастополь : СевГУ, 2024. – 53 с. – Текст : непосредственный. – ISBN 978-5-6051995-3-3.

Разработано в соответствии с требованиями государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования и основной образовательной программы направлений подготовки 13.04.02 «Электроэнергетика и электротехника».

УДК 66.092:628.475(075.8)

ББК 30.69:30.61я73

Рекомендовано Ученым советом Института ядерной энергии и промышленности ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет» в качестве учебного пособия для студентов, научных работников и специалистов в области экологии, теплоэнергетики, а также природопользования, протокол № 8 от 29 марта 2024 г.

ISBN 978-5-6051995-3-3



© Пак А.Я., Болатова Ж.,
Омельчук Ю.А., Губин В.Е., 2024
© ФГАОУ ВО «Севастопольский
государственный университет», 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Теоретический раздел	6
1.1. Основные виды отходов.....	6
1.2. Обращение с отходами и технологии утилизации отходов	11
Глава 2. Практический раздел. Физико-химические методы анализа переработанных отходов	19
2.1. Термический анализ	19
2.2. Рентгенофазовый анализ продуктов плазменной.....	31
обработки золошлаковых отходов	31
Глава 3. Раздел для самостоятельной работы	41
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	44
ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	45
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	46
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	49

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основной целью данного пособия является ознакомление студентов с разными видами отходов и методами утилизации, а именно с методом плазменной утилизации.

В результате освоения материала учебного пособия студент сможет:

- сформировать знания об образовании основных видов отходов, методах утилизации;
- ознакомиться с физико-химическими методами анализа переработанных отходов;
- правильно классифицировать отходы производства.

В основе данного пособия лежат труды российских и международных учёных в области утилизации отходов.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время человечество проживает в мире отходов. Постоянный рост населения, урбанизация, индустриализация являются факторами, способствующими увеличению загрязнения. Согласно данным статистики, во всём мире количество отходов, образующихся на человека в день, составляет в среднем 0,74 кг, но колеблется в широких пределах от 0,11 до 4,54 кг. Хотя на них приходится лишь 16 % населения мира, страны с высоким уровнем доходов производят около 34 %, или 683 млн тонн мировых отходов. В перспективе ожидается, что к 2050 году объём мировых отходов вырастет до 3,40 млрд тонн [1].

Главными источниками образования отходов являются:

- энергетика (золошлаковые отходы от сжигания топлива);
- металлургия (шламы, формовочная земля, коксовые остатки, шлаки);
- химическая промышленность (химические вещества);
- городское хозяйство (твёрдые бытовые отходы);
- сельскохозяйственная деятельность (органические отходы).

В России под полигоны вышеуказанных отходов ежегодно отводятся 15 тыс. га земель, пригодных для применения [2].

Отходы несут потенциальный риск для окружающей среды и здоровья человека при неправильном обращении с ними. Реакционноспособные химические компоненты отходов могут вступить в реакцию с компонентами окружающей среды, что может привести к образованию более токсичных соединений. Вместе с тем они имеют свойство накапливаться в почве или переноситься воздушно-капельным путём и распространяться по пищевой цепочке.

Такие риски необходимо контролировать и принимать меры для предотвращения (или ограничения) воздействия на окружающую среду и здоровье человека в результате деятельности по обращению с отходами.

Глава 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

1.1. Основные виды отходов

Отходы – это остаточные материалы производственной деятельности, выполнения работ, оказания услуг или потребления, подвергающиеся переработке, утилизации или захоронению.

Отходы можно классифицировать по множеству признаков:

- по физическому состоянию (твёрдые, жидкие или газообразные);
- по первоначальному назначению (отходы упаковки, пищевые отходы т. д.);
- по материалу (стекло, бумага и т. п.);
- по физико-химическим свойствам (горючие, компостируемые, перерабатываемые);
- по происхождению (домашние, торговые, сельскохозяйственные, промышленные и т. д.);
- по уровню безопасности (опасные, неопасные). Согласно Федеральному закону от «Об отходах производства и потребления» от 24.06.1998 N 89-ФЗ. Отходы в зависимости от степени негативного воздействия на окружающую среду подразделяются в соответствии с критериями, установленными федеральным органом исполнительной власти, осуществляющим государственное регулирование в области охраны окружающей среды, на пять классов опасности [3]:
 - I класс – чрезвычайно опасные отходы: радиоактивные отходы, ртутьсодержащие, высокотоксичные органические отходы;
 - II класс – высокоопасные отходы: аккумуляторные батареи с неслитым электролитом, трансформаторные масла и т. д.);
 - III класс – умеренно опасные отходы: отходы содержащие тяжёлые металлы, этиловый спирт и т. д.;
 - IV класс – малоопасные отходы: отходы битума, строительный мусор и т. д.;
 - V класс - практически неопасные отходы: макулатура;
- по ценности компонентов (дорогостоящие и дешёвые).

1.1.1. Промышленные отходы

Промышленные отходы – это вещества или материалы, которые производятся как побочный продукт и больше не используются после завершения производственного процесса.

В современном мире промышленные отходы представляют большую угрозу, вследствие колоссальных объёмов загрязнения. Промышленные отходы классифицируются по следующим признакам:

- по производственным циклам – добыча, обогащение сырья (шла-

мы, сточные воды), технологические процессы (выбросы углекислого газа в атмосферу);

- по отраслям промышленности – теплоэнергетика, металлургия, угледобывающая и рудодобывающая промышленность, пищевая промышленность;

- по объему – крупнотоннажные и малотоннажные.

Наиболее преобладающими из промышленных отходов являются отходы теплоэнергетики, то есть золошлаковые отходы. Количество продуктов сгорания угля, особенно летучих зол и шлаков увеличивается за счет непрерывной работы угольных тепловых и электрических станций по всему миру [4].

Шлаковые зёрна колеблются в пределах от 1 до 50 мм. В процессе горения зольные частицы вместе с образовавшимися газами покидают топочное пространство. Для их очистки устанавливаются специальные циклоны и электрофильтры. В отличие от зёрен шлака зольные частицы не превышают 1 мм, имеют преимущественно сферическую форму с остеклованной поверхностью. Такие частицы имеют размеры от считанных микрон до примерно 50 - 60 микрометров.

Из-за различий в типах угля, условиях газификации и формах сырья, состав и содержание шлака газификации различаются, хотя зола и шлак в основном состоят из SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 и остаточного углерода. Основной минеральной фазой шлака газификации угля является аморфный алюмосиликат в смеси с кварцем, кальцитом, муллитом и другими минералами. Различный химический состав и минеральная фаза составляют основу утилизации шлаков газификации угля. На оставшийся объём приходятся: кальций (Ca), магний (Mg), натрий (Na), калий (K) и сера (S) [5]. Помимо указанных элементов, в золе и шлаке часто содержатся потенциально токсичные микроэлементы, такие как Hg, As, Cr, Ni, V, Se и Cd.

В таблице 1.1 приведён состав золошлаковых отходов.

Таблица 1.1 – Состав золошлаковых отходов

Страна	Объект / Промышленность	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	Другие вещества (%)	Источники
Австралия	Электростанция Порт-Огаста	54,0	25,0	4,0	2,0	[6]
Бразилия	Безымянная термоэлектрическая установка	57,0	24,0	8,0	5,0	[7]
Китай	Безымянная угольная электростанция	59,9	22,9	7,9	4,0	[8]
Россия	Томская ГРЭС-2	58,82	20,89	5,51	-	[9]

1.1.2. Твердые бытовые отходы

Твёрдые бытовые отходы (ТБО) можно определить, как отходы, образующиеся в домашних хозяйствах, а также в учреждениях, коммерческих и промышленных помещениях, которые производятся в результате общей деятельности населенного пункта.

Ко второй половине 2010 года в России накопилось 30 млрд тонн твердых бытовых отходов [10]. Твердые бытовые отходы включают органические отходы, такие как бумага, картон, продукты питания, пластмассы, а также неорганические отходы: металл и стекло.

Стекло. Стекло содержится в твердых бытовых отходах, в основном в виде контейнеров, таких как бутылки из-под напитков, бутылки и банки для продуктов питания, косметики и других продуктов, в товарах длительного пользования: мебели, бытовой технике и электронике.

За последнее десятилетие были предприняты широкомасштабные усилия по восстановлению бывшего в употреблении стекла. В некоторых странах было введено законодательство о счетах за бутылки, которое предусматривает внесение залога при покупке контейнеров и возврате бутылок в розничных торговых точках, но чаще попытки восстановления и переработки стекла предпринимались путем сбора отходов стекла в центрах переработки или на предприятиях по переработке материалов. Традиционно переработка стекла включала сбор и сортировку стекла по цвету для использования в производстве новой стеклянной тары.

В зависимости от предназначения различают следующие виды стекла: кварцевое, борное, фосфорное.

Диоксид кремния (SiO_2), на сегодняшний день является наиболее распространенным стеклообразователем. Обычное стекло содержит около 70 процентов SiO_2 . Кальцинированная сода (безводный карбонат натрия, Na_2CO_3) действует как флюс в расплаве. Он снижает температуру плавления и вязкость формируемого стекла, выделяет углекислый газ и способствует перемешиванию расплава. Другие добавки также вводятся в стекло для достижения определенных свойств. Например, вместо кальцинированной соды иногда используют известняк или доломит. Глинозем, свинец и кадмий используются для увеличения прочности стекла и повышения устойчивости к химическому воздействию. В качестве красителей применяются различные соединения железа, соединения хрома, углерода и серы. В таблице 1.2 приведён химический состав различных стёкол [11].

Таблица 1.2 – Химический состав стёкол

Химический состав											
Стекло	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	BaO	PbO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	SO_3
Оконное	71,8	—	2	4,1	6,7	—	—	14,8	—	0,1	0,5
Тарное	71,5	—	3,3	3,2	5,2	—	—	16	—	0,6	0,2
Посудное	74	—	0,5	—	7,45	—	—	16	2	0,05	—

Продолжение таблицы 1.2

Химический состав											
Стекло	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃
Хрусталь	56,5	—	0,48	—	1	—	27	6	10	0,02	—
Химико-лабораторное	68,4	2,7	3,9	—	8,5	—	—	9,4	7,1	—	—
Оптическое	41,4	—	—	—	—	—	53,2	—	5,4	—	—
Кварцoidное	96	3,5	—	—	—	—	—	0,5	—	—	—
Электроколбочное	71,9	—	—	3,5	5,5	2	—	16,1	1	—	—
Электровакuumное	66,9	20,3	3,5	—	—	—	—	3,9	5,4	—	—
Медицинское	73	4	4,5	1	7	—	—	8,5	2	—	—
Жаростойкое	57,6	—	25	8	7,4	—	—	—	2	—	—
Термостойкое	80,5	12	2	—	0,5	—	—	4	1	—	—
Термометрическое	57,1	10,1	20,6	4,6	7,6	—	—	—	—	—	—
Защитное	12	—	—	—	—	—	86	—	2	—	—
Радиационно-стойкое	48,2	4	0,65	—	0,15	29,5	—	1	7,5	—	—
Стеклоное Е1ййволокно	71	—	3	3	8	—	—	15	—	—	—

Стекло можно бесконечно перерабатывать без потери качества. Переработка стекла имеет много доказанных экологических преимуществ: она сокращает выбросы, экономит энергию и снижает потребление сырья. Тем не менее переработка разбитого стекла – это довольно трудоёмкая задача из-за сложности сортировки. Ввиду сложности сортировки и переработки стеклобоя в современном мире успешно используются другие методы утилизации стеклянных отходов, например, для производства строительных материалов [12] и керамики [13].

Пластмассовые отходы

Пластмасса – полимерный материал, формируемый под воздействием тепла и давления. К нему относятся: прочные и легкие бутылки для напитков из полиэтилентерефталата (ПЭТ), гибкие садовые шланги из поливинилхлорида (ПВХ), изоляционные пищевые контейнеры из вспененного полистирола и небьющиеся окна из полиметилметакрилата. Полимеры – высокомолекулярные вещества, состоящие из мономерных звеньев. Полимеры получают полимеризацией мономеров. Мономерами для получения пластмассы служат такие органические соединения, полученные из нефти, как этилен, пропилен, бутилен.

Отходы пластмасс подразделяются на углеводороды, не содержащие гетероатомов, например, полиэтилен, полипропилен и полистирол; и углеводороды, содержащие гетероатомы, например, поливинилхлорид, акрилонитрилстирол-бутадиеновая смола (АБС) и полиэтилентерефталат.

В таблице 1.3 приведена маркировка с классификацией полимерных материалов, а также область применения [14].

Таблица 1.3 – Классификация материала и маркировка

Маркировка	Название	Область применения: продукция, назначение
PET	Полиэтилентерефталат	Изготовление тары, применяемой в пищевой промышленности: прозрачные стаканы, бутылки, упаковка из-под соков
HDPE	Полиэтилен низкого давления (ПЭНД)	Пищевая и промышленная упаковка
PVC	Поливинилхлорид (ПВХ)	Непищевая тара, изделия в медицине, транспортной отрасли, строительстве: предметы быта, хозяйственные ёмкости, трубы, мебель
LDPE	Полимерный материал низкой плотности (высокого давления) ПЭВД или ПВД	Медицина, химическая и пищевая промышленность: упаковка (пленка, пакеты), контейнеры
PP	Полипропилен	Игрушки, упаковка, автозапчасти, пленка, бутылки, крышки
PS	Полистирол	Строительство, медицина, пищевая промышленность: посуда, канцелярия, теплоизоляция
O (OTHER)	Другие	Прочие разновидности (полиуретан, поликарбонат, полиамид и др.)

Пластиковые отходы утилизируются методами пиролиза, газификации, сжигания [14].

Пищевые отходы

Пищевые отходы – это продукты питания, которые утратили потребительские свойства при хранении или применении. В то время как пищевые отходы возникают на каждом этапе производства, распределения и потребления продуктов питания, самый большой источник пищевых отходов возникает на предприятиях, ориентированных на потребителя. Предприятия, ориентированные на потребителя, - это предприятия, которые поставляют продукты питания потребителям. Сюда входят рестораны, супермаркеты, распределительные центры и производители. Фактически, на предприятия, ориентированные на потребителя, приходится 85 % пищевых отходов.

Воздействие пищевых потерь и пищевых отходов на окружающую среду сосредоточено вокруг водопользования, землепользования и выбросов парниковых газов [15]. Водный след пищевого продукта представляет собой комбинацию воды, необходимой для производства ингредиентов, их обработки (например, мытья, очистки, перемещения, разбавления и использования воды в качестве ингредиента), для производства пищевого продукта, для производства упаковки, для распространения продукта на этапе использования пищевых продуктов потребителем и при управлении

их сроком службы [16]. Когда пища выбрасывается впустую, то же самое происходит и с водой из общего водного следа. Кроме этого, производство, распределение и розничная торговля продуктами питания приводят к выбросам парниковых газов. В глобальном масштабе пищевые отходы составляют 3,5 Гт выбросов углекислого газа. Также при разложении пищевых отходов выделяется метан. Метан является более вредным парниковым газом, чем CO_2 . Парниковые газы вызывают изменение климата, имеют глобальные негативные последствия, включая нехватку воды, сокращение биоразнообразия, экстремальные погодные явления, снижение урожайности.

Пищевые отходы обычно утилизируются методами сжигания, газификации, анаэробным сбраживанием [17].

1.2. Обращение с отходами и технологии утилизации отходов

В первом разделе было показано, что номенклатура отходов многообразна. В современном мире, где переработка экономически выгодна и целесообразна, для переработки отходов предлагается множество технологий.

Технологии утилизации можно поделить на физические и химические методы.

Физические методы переработки заключаются в изменении формы, агрегатного состояния, но неизменным остается химический состав.

В химических же методах, наоборот, меняется состав.

В таблице 1.4 приведена классификация технологий утилизации отходов.

Таблица 1.4 – Технологии утилизации отходов

Методы переработки	
Физические методы	Химические методы
– Испарение – Магнитная сепарация – Фильтрация – Флотация	– Биохимические методы – Газификация – Комплексообразование – Осаждение – Пиролиз – Плазменные методы – Сжигание

Физические методы

Испарение. Процесс перехода элемента или соединения из жидкого состояния в газообразное ниже температуры кипения. Метод используется чаще всего при очистке сточных вод, содержащих соли. Возможно получение таких веществ, как NaCl , CaCl_2 , HCl . Основным недостатком метода испарения является высокое потребление энергии [18].

Магнитная сепарация. Метод обращения с отходами, при котором магниты используются для отделения металла от мусора. Это наиболее распространено в одиночных и смешанных потоках переработки, поскольку материалы собираются вместе и разделяются перед переработкой [19].

Фильтрация. Процесс, при котором твердые частицы из жидкой или газообразной среды удаляются с помощью фильтрующего материала, который пропускает жидкость, но задерживает твердые частицы. Искомым продуктом может быть либо осветленная жидкость, либо твердые частицы, удаленные из жидкости. В некоторых процессах, используемых в производстве химикатов, извлекают как жидкий фильтрат, так и твердую фильтровальную корку [20].

Флотация. Метод, используемый для разделения и обогащения руд путем изменения их поверхности до гидрофобного или гидрофильного состояния, то есть поверхности либо отталкиваются, либо притягиваются водой. Процесс флотации был разработан в промышленных масштабах в начале 20-го века для удаления очень мелких минеральных частиц, которые раньше уходили в отходы на гравитационных обогатительных фабриках. В настоящее время флотация стала наиболее широко используемым процессом для извлечения многих полезных ископаемых из руд [21].

Химические методы

Сжигание. Одним из общераспространённых методов переработки отходов является метод сжигания. Это окислительный термический процесс автогенного характера, который осуществляется при температуре не ниже 600 °С. Метод сжигания является простым в применении, не нуждается в дорогом и сложном оборудовании. Несмотря на то, что метод сжигания имеет хорошие показатели при переработке ТБО, он производит вторичные загрязнители, а именно летучую золу ТБО. Согласно статистике, на одну тонну сжигания ТБО образуется 30–50 кг летучей золы ТБО [22]. Кроме этого, есть ограничения в переработке отходов с содержанием фосфора, галогенов и других химических токсинов. При переработке могут образоваться фураны и фосфины, которые несут больший вред нежели сами отходы.

На рисунке 1.1 представлена установка для сжигания отходов.

Газификация. Газификация — это технологический процесс, который может преобразовать любое углеродсодержащее сырье, такое как уголь, в топливный газ, также известный как синтез-газ. Газификация происходит в газификаторе, как правило, в сосуде с высокой температурой/давлением, где кислород (или воздух) и пар непосредственно контактируют с углем или другим исходным материалом, вызывая ряд химических реакций, которые превращают сырье в синтетический газ и золу/шлак (минеральные остатки). Синтез-газ получил такое название из-за того, что он использовался как промежуточный продукт в производстве синтетиче-

ского природного газа. Состоит в основном из бесцветных легковоспламеняющихся газов без запаха, монооксида углерода (CO) и водорода (H₂), синтетический газ имеет множество применений [24].



Рис. 1.1. Инсинератор для обеззараживания и сжигания отходов [23]

Синтез-газ может быть дополнительно преобразован только в водород и диоксид углерода (CO₂) путем добавления пара и реакции конверсии водяного газа над катализатором в реакторе. Когда водород сгорает, он не создает ничего, кроме тепла и воды, что дает возможность производить электричество без углекислого газа в выхлопных газах. Кроме того, водород, полученный из угля или другого твердого топлива, можно использовать для очистки нефти или производства таких продуктов, как аммиак и удобрения. Что еще более важно, синтез-газ, обогащенный водородом, можно использовать для производства бензина и дизельного топлива.

Углекислый газ можно эффективно улавливать из синтез-газа, предотвращая выброс парниковых газов в атмосферу и обеспечивая возможность его использования (например, для повышения нефтеотдачи) или безопасного хранения.

Газификация предлагает альтернативу более устоявшимся способам преобразования сырья, такого как уголь, биомасса и некоторые виды отходов в электричество и другие полезные продукты. На приведенном ниже рисунке 1.2 показан процесс газификации угля.

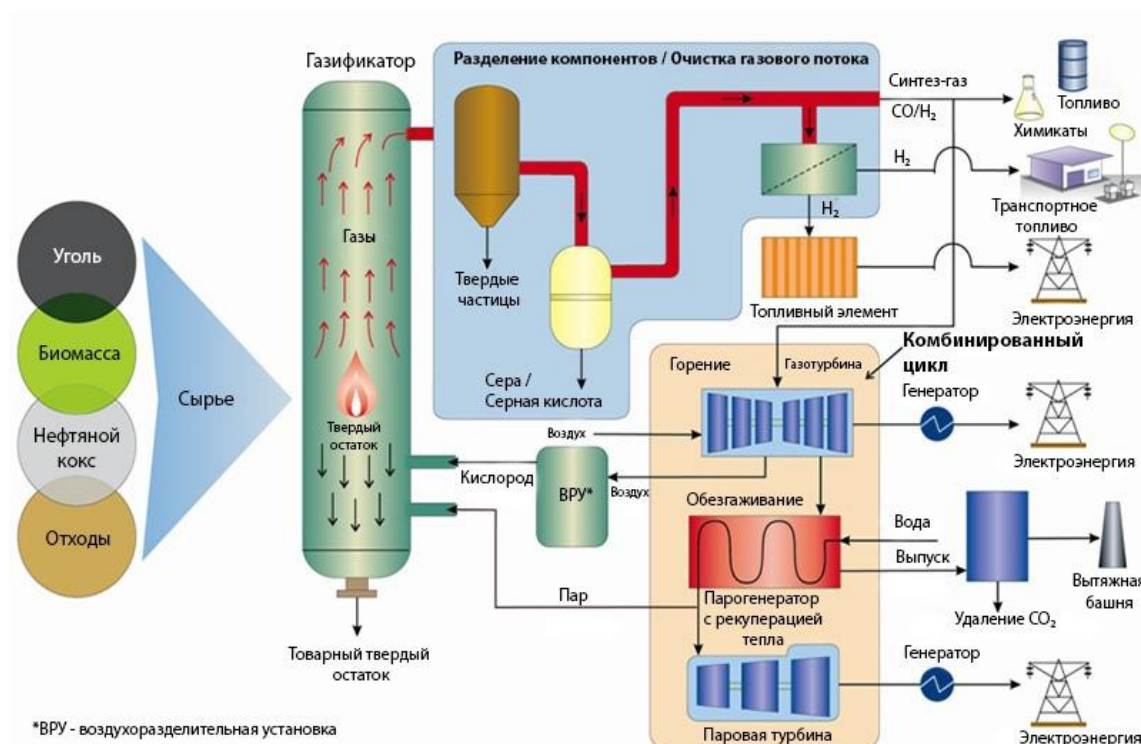


Рис. 1.2. Процесс газификации угля [24]

Пиролиз. Пиролиз – это термохимическая обработка, которую можно применять к любому органическому (углеродсодержащему) продукту. При пиролизной обработке материал подвергается разложению вследствие воздействия высокой температуры и отсутствия кислорода. Пиролизная обработка обычно используется при переработке резинотехнических изделий, нефтепродуктов, обработке древесных отходов [25].

Различают три вида пиролиза:

- низкотемпературный при 450...500 °С;
- среднетемпературный, до 800 °С;
- высокотемпературный при 900...1050 °С.

Низкотемпературный пиролиз проводят для получения смол, которые считаются ценным источником жидкого топлива. Так как с повышением температур увеличивается выход газообразных продуктов. Высокотемпературный пиролиз используется для получения высококачественного горючего газа. Пиролизный кокс (оставшийся после пиролиза твердый остаток) используют в качестве углеродсодержащих материалов.

На результаты пиролиза влияют:

– состав обрабатываемого материала – каждый из основных компонентов биомассы и отходов имеет различную температуру термического разложения, это означает, что они по-разному влияют на результаты процесса. Из-за значительного разнообразия составов материалов всегда рекомендуется проводить предварительные испытания для наиболее точного прогнозирования производительности процесса пиролиза;

– время пребывания материала в камере пиролиза – влияет на степень термической конверсии получаемого твердого продукта, а также на время пребывания пара, влияющее на состав паров (конденсируемая/неконденсируемая фаза);

– размер частиц и структура – влияют на скорость, с которой материал подвергается пиролизу. Как правило, материалы с меньшим размером частиц быстрее подвергаются термическому разложению, что может привести к получению большего количества пиролизного масла, чем в случае с большим размером частиц.

На рисунке 1.3 приведена пиролизная установка «Т-ПУ1».

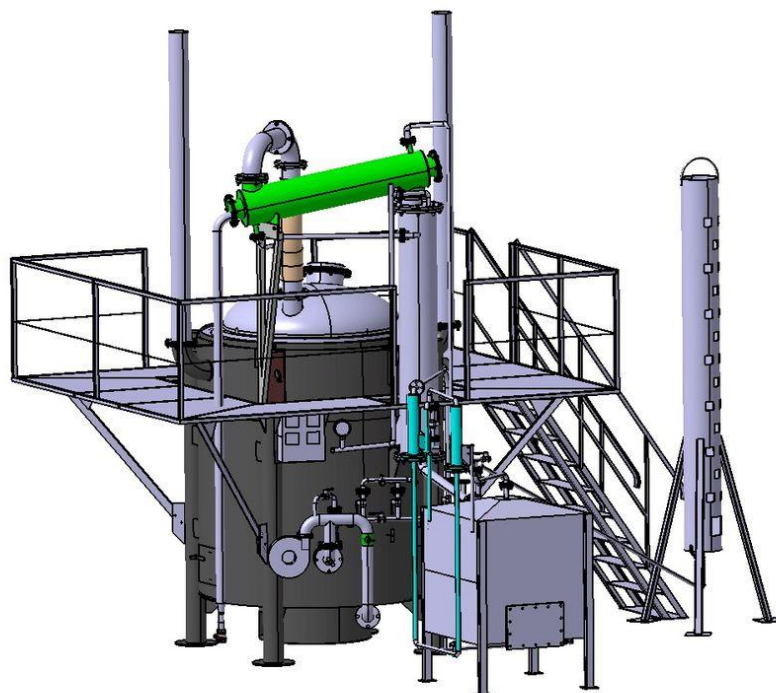


Рис. 1.3. Пиролизная установка "Т-ПУ1" [26]

1.2.1. Плазменная утилизация отходов

Плазма – это ионизированный газ, содержащий в себе положительные и отрицательные ионы и свободные электроны.

Плазма была впервые использована на небольшом заводе по газификации твердых бытовых отходов в Японии в конце 1990-х годов. Эксперимент успешно привел к созданию полномасштабных коммерческих установок в разных странах.

Технология плазменной газификации представляет собой высокотемпературное разложение отходов, при котором исходное сырье преобразуется в ценный горючий газ, называемый синтез-газом. Реакция протекает внутри корпуса реактора при температуре до 3500...6500 °С [27] с использованием тепловой энергии плазмы. Разложение отходов протекает с очень

высокой скоростью при ограниченном снабжении кислородом из-за высокой температуры процесса. Плазменная газификация может обрабатывать опасные и неопасные отходы, что делает ее пригодной для обращения со всеми видами отходов [27].

Плазму можно классифицировать на тепловую и нетепловую. В тепловой плазме электроны и более тяжелые частицы, такие как ионы и нейтроны, находятся в тепловом равновесии друг с другом, то есть оба имеют одинаковую температуру. В нетепловой плазме электроны имеют более высокую температуру, чем ионы и нейтроны.

В таблице 1.5 приведена классификация плазменных систем с рассмотрением преимуществ и недостатков.

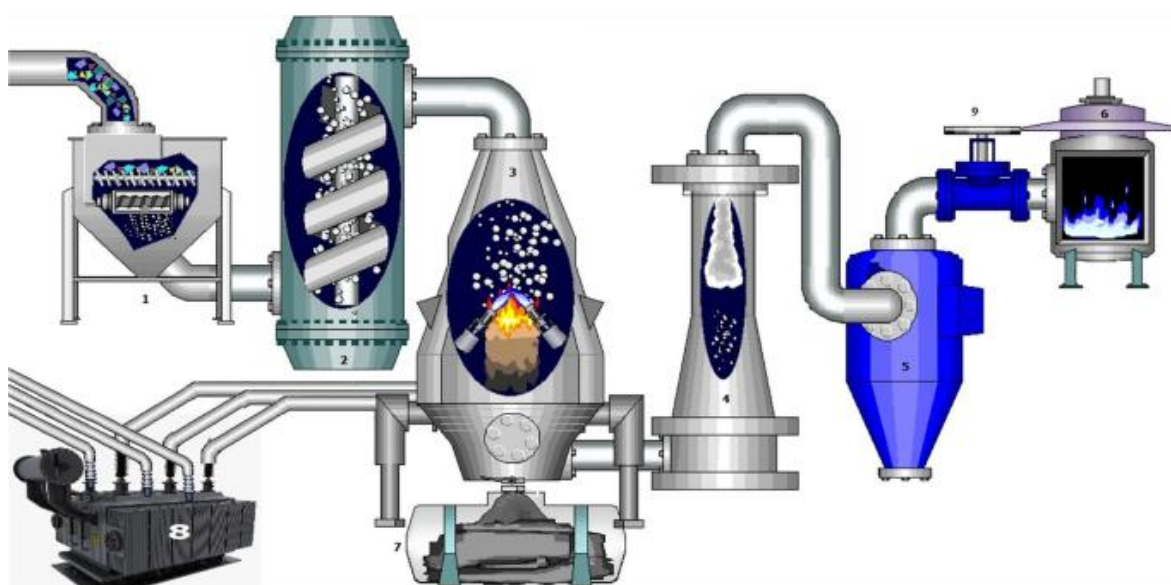
Таблица 1.5 – Классификация плазменных систем

Плазменные системы	Преимущества	Недостатки	Использованная литература
Тепловая плазма	Быстрый нагрев и запуск реактора, высокие скорости реагирования и переноса, небольшие размеры установки, метастабильный материал, тепловыделение кислорода, контроль обработки окружающей среды, больше возможностей в химическом процессе, более низкая скорость потока газа, производство герметизируемых изделий	Потребляет большую электрическую мощность	[28]
Плазменная дуга	Вырабатывают меньше диоксинов и фуранов, полезных для обработки вредных органических соединений, плавления материала в керамический шлак.	Летучие металлы не образуются в шлаке, отходящие газы образуются в высокотемпературной печи	[29]
Плазменная установка постоянного тока	Восстановитель при извлечении шлакового металла. Эффективная передача энергии, большая мощность.	Загрязнение продуктов углеродом требует частой замены. Требуются дополнительные расходы, требуется больше места	[30]
Плазменная установка постоянного тока	Восстановитель при извлечении шлакового металла. Эффективная передача энергии, большая мощность.	Загрязнение продуктов углеродом требует частой замены. Требуются дополнительные расходы, требуется больше места.	[30]

Продолжение таблицы 1.5

Плазменные системы	Преимущества	Недостатки	Использованная литература
СВЧ плазменный реактор атмосферного давления	Быстрая очистка, хороший прототип системы для обращения с твердыми отходами.	Настройка мощности и температуры ограничена из соображений безопасности, большое потребления электроэнергии.	31
Безвакуумная плазменная установка постоянного тока	Быстрый нагрев и запуск реактора, высокие скорости реагирования, экономичное потребление электроэнергии.		32

Установка плазменной газификации (рис. 1.4) состоит из корпуса реактора, соединенного с системой подачи отходов.



1 – бункер, 2 – измельчитель, 3 - корпус реактора, 4 - водяной скруббер,
 5 - циклонный сепаратор, 6 - испытательное пламя,
 7 - система удаления шлака, 8 – электроснабжение, 9 - клапан
 Рис. 1.4. Установка плазменной газификации [33]

Система подачи отходов имеет бункер для непрерывной подачи отходов и измельчитель для однородного размера частиц. Плазменные горелки устанавливаются в кожухе реактора в различных положениях в зависимости от размера кожуха реактора. Отходы поступают в корпус реактора через механизм подачи отходов. Измельчитель обеспечивает одинаковый размер частиц для правильного отвода тепла внутри оболочки. Плазмотро-

ны, расположенные внутри корпуса реактора, представляют собой трубчатую установку, создающую электрическую дугу. Горелки имеют два электрода, отделенных друг от друга, с проходом для газа между ними. Газ ионизируется потоком сильного электричества между двумя электродами. Это приводит к ионизации газа, в результате чего образуется плазма. Тепло передается от плазмы к отработанному сырью внутри кожуха реактора. Внутри корпусов реакторов создается температура до 5500 °С, на которую влияет источник питания.

Преимущество плазмы заключается в том, что она не зависит от типа используемого сырья и от подачи кислорода или воздуха в систему. Сырье подвергается воздействию очень высокой температуры, которая превращается в горючий газ, известный как синтез-газ, основными составляющими которого являются монооксид углерода, водород и метан [33]. Углеродосодержащая и летучая части сырья газифицируются в синтетический газ [33], в то время как неорганические соединения и полимер плавятся с образованием стеклоподобной структуры, называемой стеклообразным шлаком стекловидной структуры.

Шлак имеет различное применение и используется в качестве сырья для плитки, дорожного строительства и ландшафтного дизайна. Металлы не выдерживают такой высокой температуры и их можно быстро восстановить в расплавленном виде для дальнейшего использования.

Вопросы для самоконтроля

1. Физические методы переработки.
2. Химические методы переработки.
3. Из чего состоит установка плазменной газификации?
4. Пиролиз.
5. Область применения HDPE?
6. Классы опасности отходов.
7. Преимущества СВЧ плазменных реакторов атмосферного давления?

Глава 2. ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПЕРЕРАБОТАННЫХ ОТХОДОВ

2.1. Термический анализ

Термический анализ – один из видов физико-химического анализа, который в последнее время превратился в высокочувствительный и совершенный экспериментальный метод. Термический – значит, связанный с теплом, тепловой энергией. Тепловая энергия вещества представляет собой кинетическую энергию теплового движения – непрерывного беспорядочного (хаотического) движения молекул. Закономерности тепловой энергии изучает термодинамика.

Термические свойства материалов отражают их поведение при теплообмене (подводе или отводе тепла), при котором происходит изменение температуры. Фактически термический анализ – это раздел материаловедения, изучающий изменение свойств материалов при изменении их температуры [34].

2.1.1. Цель работы

Целью работы является изучение и расшифровка термического анализа.

2.1.2. Теоретические сведения

Термический анализ

Термический анализ изучает изменение свойств материалов под воздействием температуры.

Различают следующие виды термического анализа:

- термогравиметрия (ТГ),
- метод дифференциальной термогравиметрии (ДТГ),
- дифференциальный термический анализ,
- дилатометрия,
- дифференциальная сканирующая калориметрия и т. д.

Обычно выделяют несколько методов в зависимости от того, какой параметр материала измеряется:

- термогравиметрический анализ (ТГА) – масса;
- дифференциально-термический анализ (ДТА) – температура;
- дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) – теплота.

Термогравиметрический анализ (ТГ) – метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры. На рисунке 2.1 показана кривая ТГ.

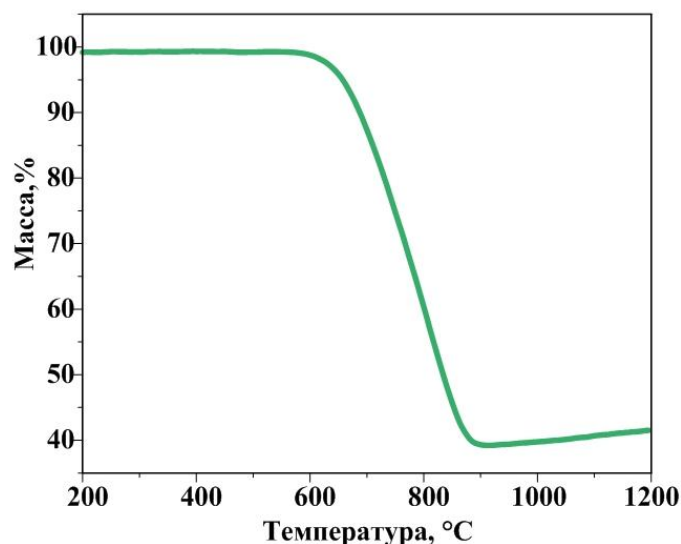


Рис. 2.1. Кривая ТГ

Дифференциальная термогравиметрия (ДТГ). В термогравиметрии по производной регистрируется производная изменения массы от температуры dm/dt . Полученная кривая представляет собой первую производную кривой изменения массы. Вместо ступенчатой кривой получают ряд пиков, площадь пропорциональна абсолютному изменению массы образца. Выведенная математически или записанная прибором ДТГ-кривая содержит не больше информации, чем интегральная ТГ-кривая, отличие лишь в форме представления информации. Преимущества заключаются в следующем:

- ДТГ-кривые дают возможность точно определять температуры начала и особенно $T_{\max}$ скорости и конца реакции;
- на ТГ-кривых не удаётся разделить стадии, следующие непосредственно друг за другом. На ДТГ-кривых они отображаются острыми пиками и могут быть разделены.

На рисунке 2.2 показана кривая ДТГ.

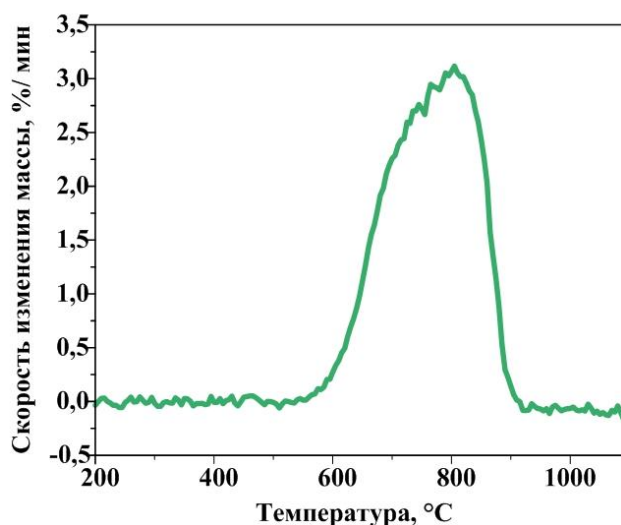


Рис. 2.2. Кривая ДТГ

Дифференциально-термический анализ (ДТА): температура. Дифференциальный термический анализ (ДТА) основан на регистрации разности температур исследуемого вещества и инертного образца сравнения при их одновременном нагревании или охлаждении. При изменении температуры в образце могут протекать процессы с изменением энтальпии, как например, плавление, перестройка кристаллической структуры, испарение, реакции дегидратации, диссоциации или разложения, окисление или восстановление. Такие превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла, благодаря чему температуры образца и эталона начинают различаться [36]. На рисунке 2.3 приведены кривые ДТА.

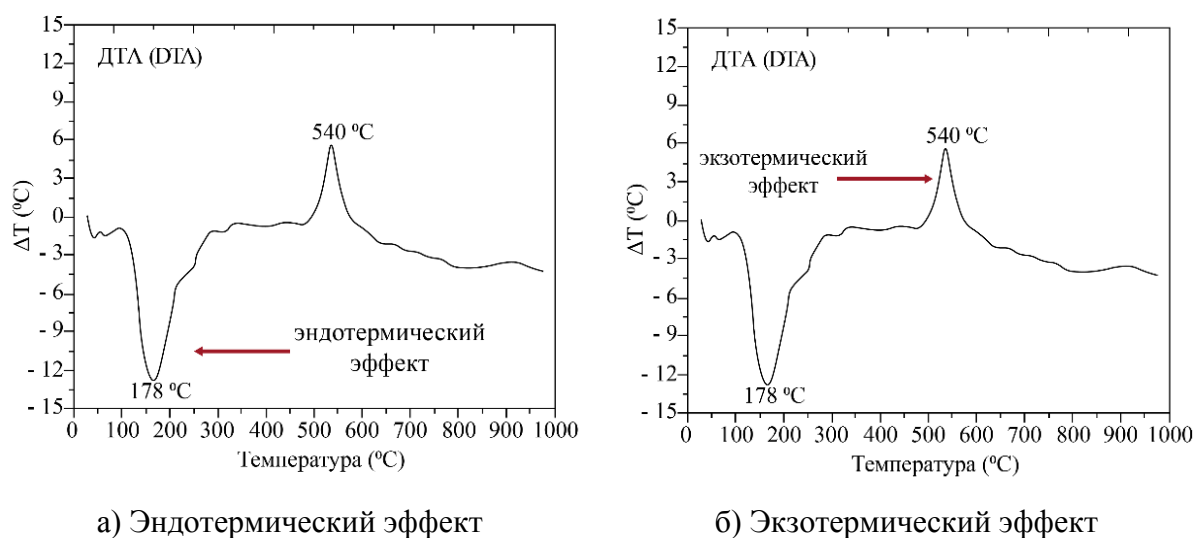


Рис. 2.3. Кривые ДТА

Этим методом удастся зафиксировать даже малые изменения температуры образца, благодаря конструкции прибора, а именно потому, что регистрирующие термопары от образца и эталона соединены торцами.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Количественное измерение величины тепловых потоков, возникающих при одновременном программном нагреве образца и эталона. Позволяет определять температуры и тепловые эффекты превращения веществ, например, энтальпии и температуры фазовых переходов, исследовать процессы стеклования, плавления, кристаллизации, реакционное поведение, термостойкость и др. В то время как методы ТГ и ДТА являются высокотемпературными, метод ДСК позволяет исследовать термические превращения веществ даже при пониженных температурах [34].

На рисунке 2.4 приведена кривая ДСК.

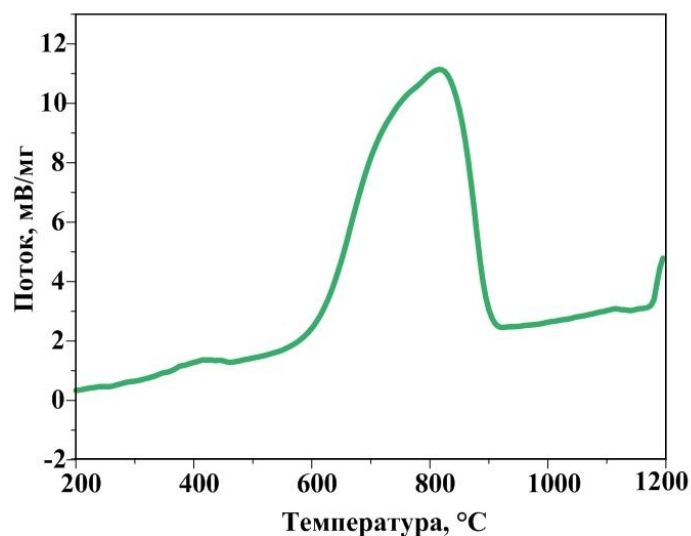
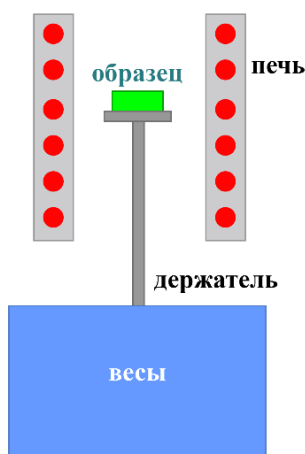


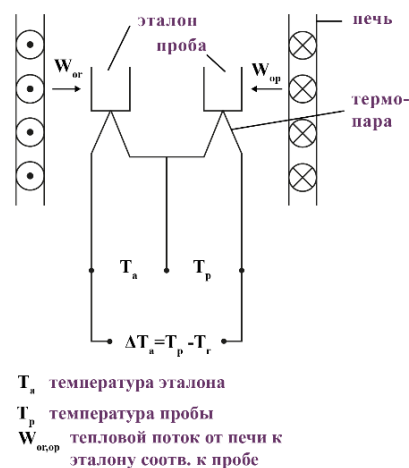
Рис. 2.4. Кривая ДСК

2.1.3. Получение простых кривых. Описание установки

Для получения простой кривой нагревания проводят следующий эксперимент. Исследуемое вещество (минерал), находящееся в специальном тигле, помещают в электрическую нагревательную печь и подвергают плавному и равномерному нагреву (рис. 2.5). В процессе нагрева в определенном температурном интервале (чаще всего от 0...25 °С до 1000 °С) через постоянные промежутки времени измеряют температуру в исследуемом образце.



а) Термогравиметрия – принцип



б) Принцип ДСК теплового потока

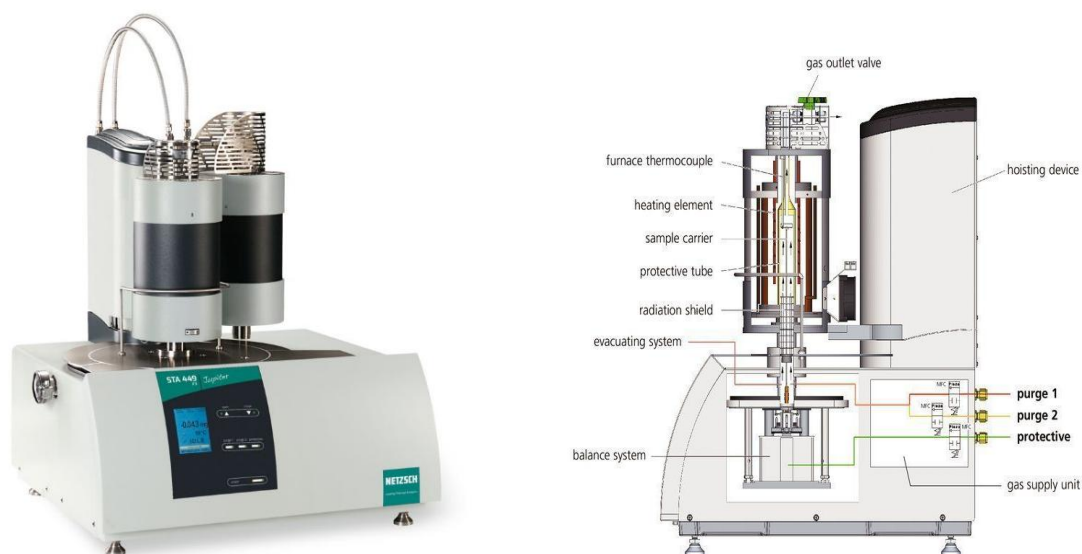


Рис. 2.5. Прибор синхронного термического анализа
NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (Германия)

Прибор синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 Jupiter® позволяет выполнять измерения изменения массы и тепловых эффектов, при температурах от -150 до 2400 °С.

В таблице 2.1 приведены технические характеристики прибора

Таблица 2.1 – Технические характеристики прибора

Технические характеристики		
Температурный диапазон: -150... 2400 °С	Высокоскоростная печь (комн. ... 1250 °С) Вольфрамовая печь (комн. ... 2400 °С)	Скорость нагрева и охлаждения: 0,001 К/мин ... 50 К/мин (в зависимости от печи)
Диапазон масс: 35000 мг	Разрешение ТГ: 0,1 µг	Разрешение ДСК: < 1 мкВт (dependent on sen- sor)
Атмосфера: инертная, окислительная, статическая, динамическая		Вакуумное разрешение до 10 ⁻⁴ мбар

Существенного прогресса в разработке новых приборов для термического анализа достигли фирмы "Меттлер" (Швейцария), "Сетарам" (Франция), "Ричаку-Денки" (Япония), "Нетч" (Германия), "Перкин-Эльмер", "Дюпон" (США) и др. Приборы этих фирм для комплексного термического анализа отличают широкий температурный диапазон (включая область отрицательных температур), контролируемая газовая атмосфера и вакуум в печи, применение микропроцессоров, обеспечивающих

большой выбор режима и скоростей нагрева, возможностью проведения анализа газов с помощью газового хроматографа или масс-спектрометра [35].

2.1.4. Анализ термогравиметрических кривых

Различают процессы с изменением и без изменения массы.

2.1.4.1. Процесс без изменения массы

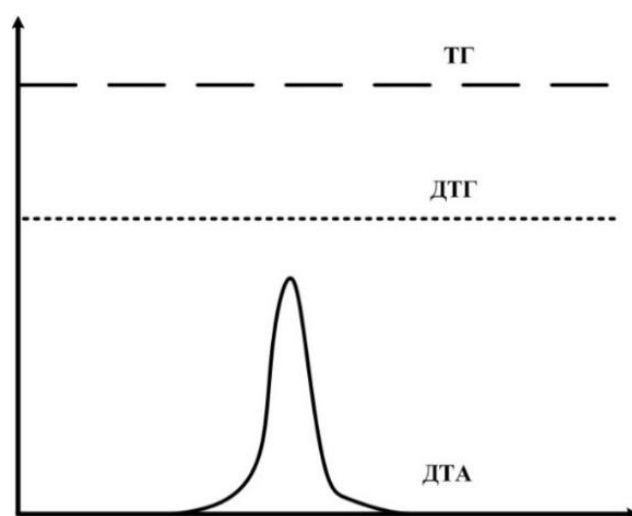


Рис. 2.6. Поглощение тепла без изменения массы: эндозффект

Эндозффект наблюдаются в случаях [34]:

- а) плавления;
- б) полиморфных превращений с образованием высокотемпературной модификации;
- в) реакций перитектического распада, например:



г) твердофазных реакций с положительной энтальпией, например, обменная реакция:



Экзоэффект наблюдается в случаях:

- а) полиморфных превращений с образованием низкотемпературной модификации;

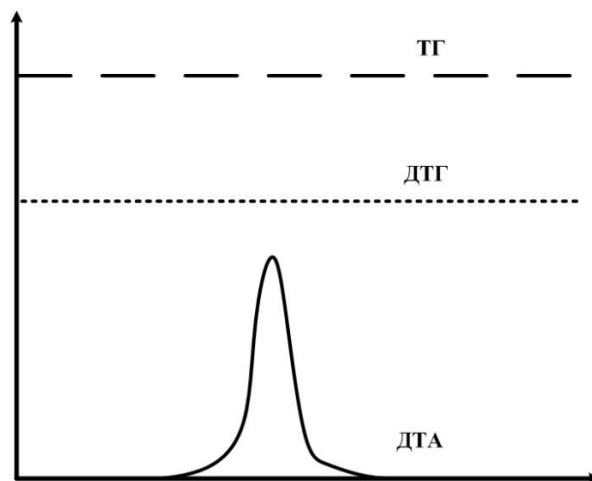
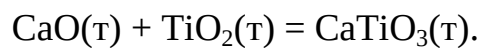


Рис. 2.7. Выделение тепла без изменения массы: экзоэффект

б) большинства твердофазных реакций синтеза:



2.1.4.2. Процессы с изменением массы

Процессы с уменьшением массы

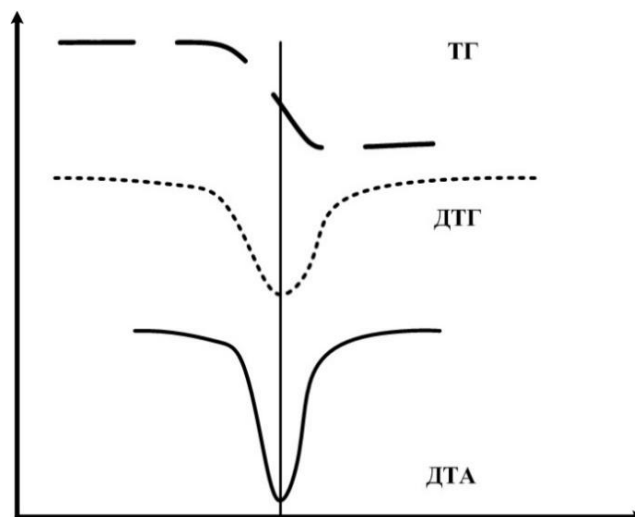


Рис. 2.8. Поглощение тепла с уменьшением массы: эндоэффект

Все процессы с уменьшением массы идут с образованием газов, из них эндотермическими являются следующие:

- а) кипение;
- б) сублимация (возгонка);
- в) десорбция;
- г) разложение.

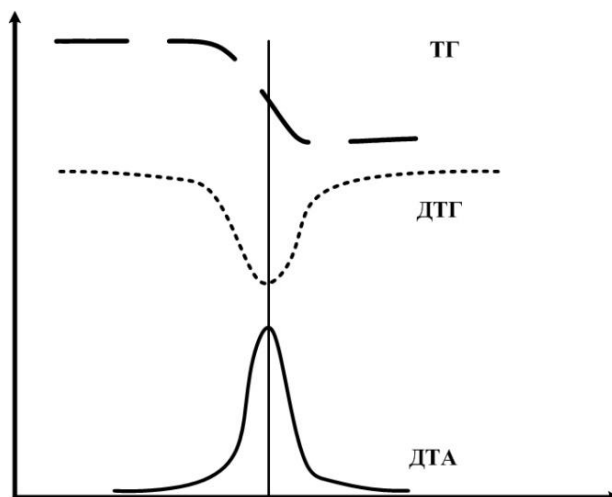
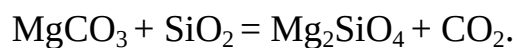


Рис. 2.9. Выделение тепла с уменьшением массы: экзоэффект

- а) реакции горения на воздухе;
- б) окислительно-восстановительные реакции в инертной атмосфере (горение пороха, разложение бихромата аммония, нитрата аммония и т.п.);
- в) твердофазные реакции с выделением газа:



Процессы с увеличением массы

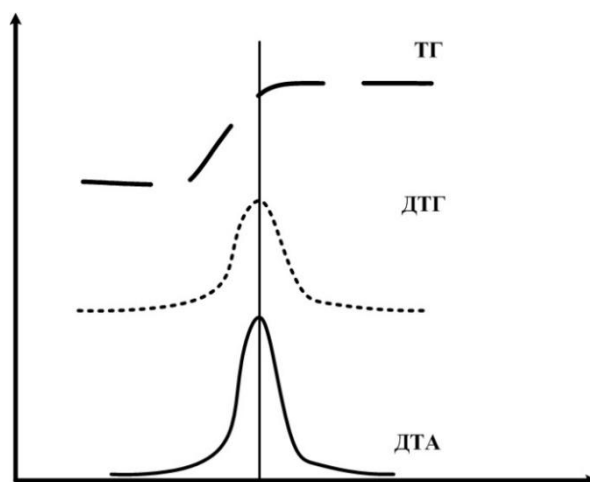
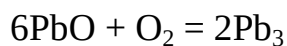


Рис. 2.10. Выделение тепла с увеличением массы: экзоэффект

Процессы такого типа возможны с участием атмосферы, чаще всего это окисление образца кислородом воздуха с образованием твёрдых продуктов, например:



2.1.5. Количественный анализ

Термогравиметрия (ТГ)

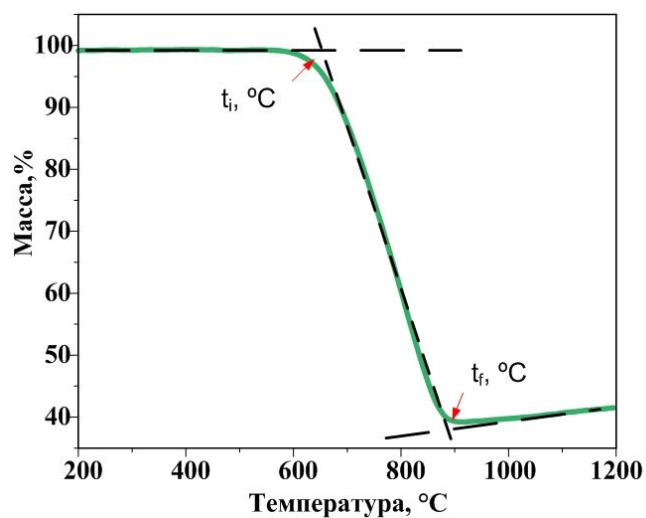


Рис. 2.11. Характеристики пика на кривой ТГ

$$\tau_i = \frac{t_i - t_0}{V_H};$$

$$\tau_f = \frac{t_i - t_f}{V_H};$$

где τ_i — время процесса, мин; τ_f — общее время процесса, мин; t_i , °C — начальная температура интенсивного окисления; t_f , °C — конечная температура интенсивного окисления; V_H — скорость нагрева 10 °C/мин.

Кривая ДТГ

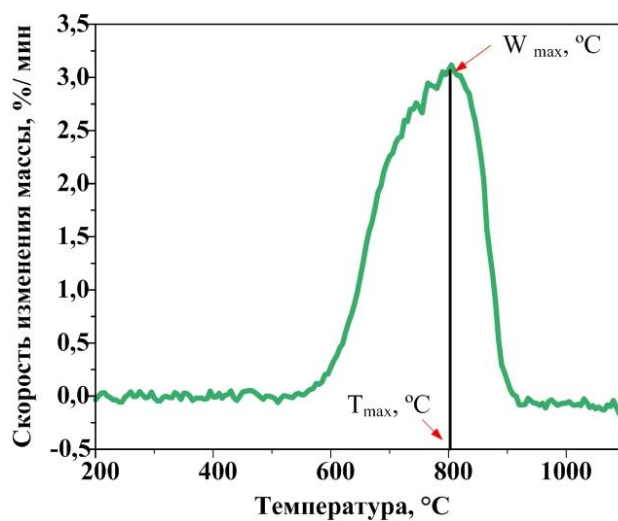


Рис. 2.12. Характеристики пика на кривой ДТГ

$W_{\max}$ – максимальная скорость реакции, %/мин.

$T_{\max}$ – температура максимальной скорости реакции, °C.

ДСК

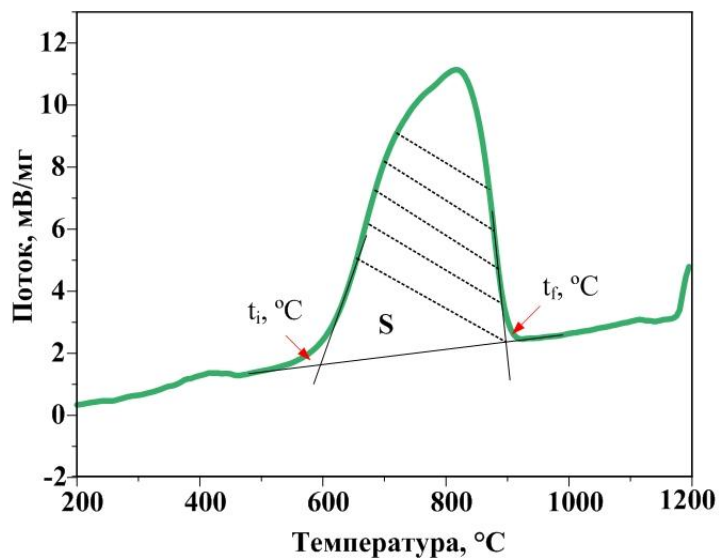


Рис. 2.13. Характеристики пика на кривой ДСК

В таблице 2.2 приведены переходы, определяемые ДСК.

Таблица 2.2 – Переходы, определяемые ДСК

Различные переходы, определяемые ДСК		
Переходы	Эндотермический	Экзотермический
Плавление	+	-
Кристаллизация	-	+
Испарение	+	-
Сублимация	+	-
Дегидратация	+	-
Термическое разложение	+	-
Абсорбция	-	+
Десорбция	+	-
Магнитные переходы	+	-
Переходы жидкая- кри- сталлическая фаза	+	-
Переход стеклования	Нет пиков, но есть ступенька в эндотермическом направ- лении	
Горение	-	+
Окислительное разложение	-	+
Отверждение	-	+
Восстан. реак.	Может быть экзо- и эндотермическим	

2.1.6. Порядок проведения расшифровки кривых ТГ, ДТГ, ДСК

Ниже приведён порядок проведения расшифровки кривых ТГ, ДТГ и ДСК.

1. По полученным данным строим графики в Excel/Origin (графики данных в пособии сделаны в Origin 9).
2. Анализируем вид графика, наблюдаем, какие изменения можно обнаружить, определяем тип процесса, то есть проводим качественный анализ.
3. Строим касательные и определяем температуры фазового перехода, площадь пика и т. д. Полученные данные записываем в таблицу.
4. Проводим обзор литературы по нужным нам материалам, как в примере.

2.1.7. Пример расшифровки кривых ТГ, ДТГ, ДСК

Экспериментальные кривые ТГ, ДТГ и ДСК окисления исследуемых образцов, полученные методом термического анализа, представлены на рис. 2.14. Экспериментальные данные анализа ТГ показывают, что в области 600 °С начинается экзотермический процесс, который длится до 900 °С и сопровождается потерей массы. Наибольшие потери массы наблюдаются у обработанных в течение 20-25 с образцов, и составляет до ~60 %. Потеря массы у образцов «10 с» и «15 с» равны ~40-45 %. У исходного образца («00 с») нет выраженного экзотермического эффекта с потерей массы. Такие результаты можно объяснить различной долей графита в материалах (в исходном шлаке – нет графита, доля графита больше в обработанных образцах при большем времени воздействия).

Температура начала интенсивного окисления разная для каждого образца. Для образцов, обработанных плазмой (10 - 20 с), значения T_i были значительно выше и варьировались в диапазоне 268...413 °С (табл. 2.3).

Конечная температура завершения интенсивного окисления T_f (табл. 2.3) также варьировалась для всех образцов аналогично параметру T_i , кроме образца «20 с», где было получено максимальное значение (898 °С). Данные ДТГ (рис. 2.14, б) показывают, что процесс окисления исходного образца характеризовался мономодальным пиком в интервале температур 500...950 °С. У образца «15 с» не наблюдались мономодальные пики.

Процесс окисления образца 20 с характеризовался максимальной скоростью реакции $w_{\max}$, которая составляла 2,02 мас.%/мин (таблица 2.3). Для остальных образцов среднее значение этого параметра составило 1,81 мас.%/мин.

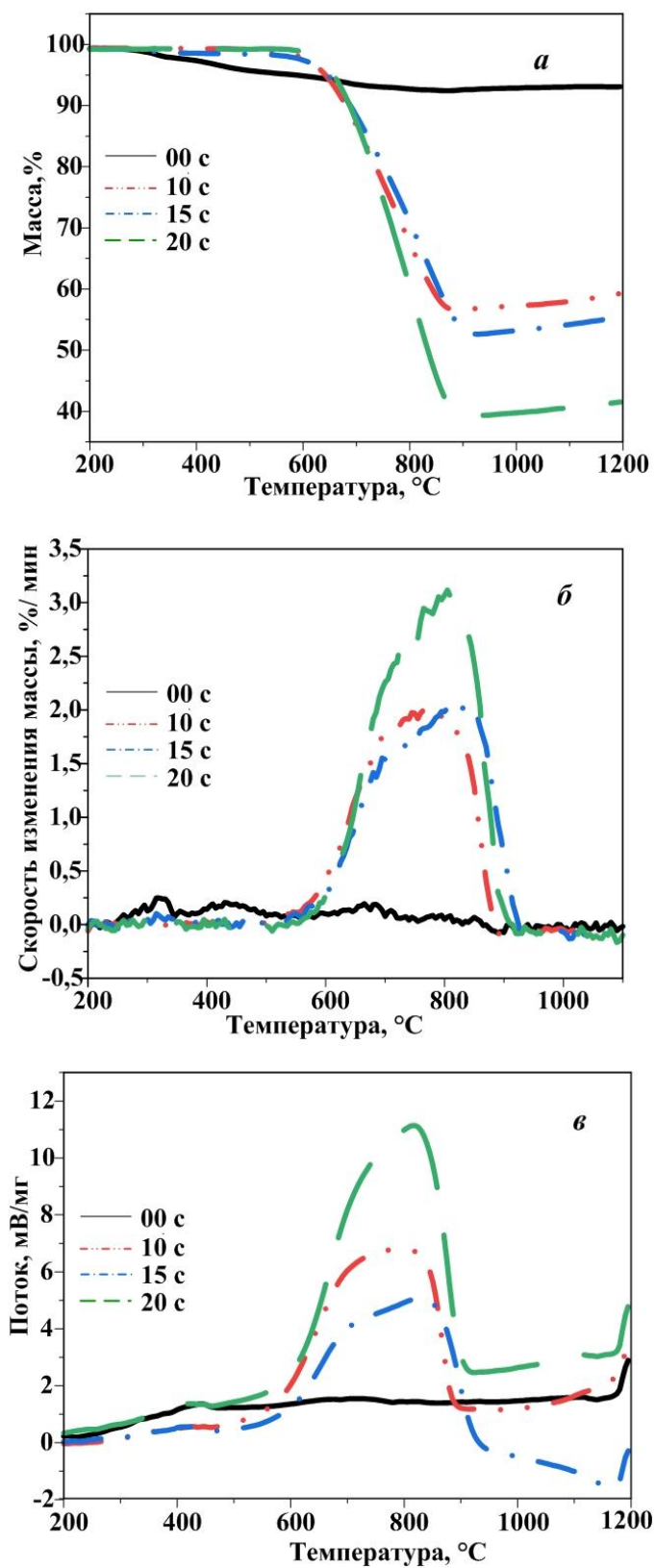


Рис. 2.14. Кривые ТГ (а), ДТГ (б) и ДСК (с) процесса окисления исходной и обработанной золы в среде воздушно-аргоновой смеси при скорости нагрева 10 °С/мин в интервале температур 25...1000 °С

Таблица 2.3 – Параметры процесса окисления исследуемого образца

Параметры	00 с	10 с	15 с	20 с
Начальная температура интенсивного окисления, T_i , °C	263	268	320	395
Конечная температура интенсивного окисления T_f , °C	848	883	923	898
Максимальная скорость реакции $w_{\max}$, w_t ./мин	0,24	2,00	2,02	3,05
Температура максимальной скорости реакции $T_{\max}$, °C	315	775	825	810
Время достижения максимальной скорости реакции $T_{\max}$, мин	26,5	75,5	77,5	76,0
Время нагрева образца до начала активного окисления T_e , мин	21,0	21,5	26,5	34,0
Общее время активного окисления, τ_f , мин	58,5	61,5	60,3	50,3
Площадь ДСК	360,8	9085	7208	11232

ДСК анализ показывает (рис. 2.14, в), что у синтезированных образцов при 600...850 °C происходит экзотермический процесс, например, наибольшее выделение тепла можно увидеть у образца «20 с» при 825 °C, что коррелирует с режимом работы дугового реактора (при большем времени воздействия больше попадает в продукт синтеза эродированного графита). После плазменной обработки с увеличением времени воздействия углеродной плазмы наблюдалось увеличение расчетного значения подынтегральной площади кривых ДСК (таблица 2.3) [37-38].

Вопросы для самоконтроля

1. Приведите примеры процессов, протекающих с выделением тепла,
2. Приведите примеры процессов, протекающих с поглощением тепла.
3. С какой целью записывают кривую ДТГ?
4. Для чего нужна кривая ТГ?
5. При процессе сублимации какой переход происходит на кривой ДСК?
6. Какие виды термического анализа существуют?

2.2. Рентгенофазовый анализ продуктов плазменной обработки золошлаковых отходов

Одним из основных инструментов исследования и диагностики атомной структуры, фазового состава, морфологии частиц и ряда других структурных особенностей различных материалов являются методы рентгеновской дифракции (РФА) [39].

Этот метод часто называют порошковой рентгеновской дифракцией, потому что анализируемый материал обычно тонко измельчен до однородного состояния.

Дифракцией света называется явление отклонения света от прямолинейного направления распространения при прохождении вблизи препятствий.

Степень дифракции зависит от относительного размера длины волны по сравнению с размерами препятствия или отверстия, с которым она сталкивается.

Рентгеновские лучи представляют собой форму электромагнитного излучения с длинами волн, измеряемыми в нанометрах (10^{-9} м).

Когда монохроматические рентгеновские лучи рассеиваются от вещества со структурой такого масштаба, это вызывает интерференцию.

Это приводит к модели более низкой и более высокой интенсивности из-за конструктивных и деструктивных помех в соответствии с законом Брэгга.

В кристаллических веществах рисунок создает трехмерный дифракционный узор в зависимости от длины волны рентгеновского излучения и расстояния между плоскостями в кристаллической решетке. Этот процесс известен как конструктивная интерференция и используется как метод изучения кристаллических структур и межатомного расстояния.

Все методы дифракции основаны на испускании рентгеновских лучей катодной трубкой или вращающейся мишенью, которые затем фокусируются на образце.

Собирая дифрагированные рентгеновские лучи, можно анализировать структуру образца благодаря тому, что каждый минерал имеет свой уникальный набор межплоскостных расстояний. Это расстояния между плоскостями атомов, которые вызывают дифракционными пиками.

Существуют стандартные эталонные шаблоны d -расстояний, используемые для сравнения при применении рентгеновской дифрактометрии с целью определения структуры вещества образца.

Выявление атомной структуры кристаллов с помощью рентгеновских лучей основано на законе Брэгга (рис. 2.15).

Условие Брэгга – Вульфа:

$$2d \sin\theta = n \lambda,$$

где d – межплоскостное расстояние; θ – угол скольжения (брэгговский угол); n – порядок дифракционного максимума; λ – длина волны.

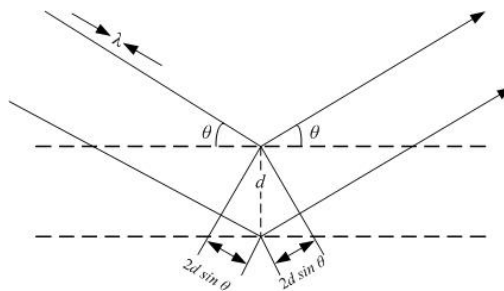


Рис. 2.15. Закон Брэгга

Угол падения равен углу рассеяния, и разница длины пути равна целому числу длин волн. Это допускает условие максимальной интенсивности, которое затем позволяет рассчитать детали рассматриваемой кристаллической структуры.

Таким образом, для диагностики вещества необходимо, согласно закону Вульфа – Брегга, определение углов отражения θ . Для практической реализации методик РФА используется рентгеновская дифрактометрия, которая состоит из трех основных элементов: источника рентгеновского излучения, гониометров и детектора. В современные рентгеновские дифрактометры устанавливают программные обеспечения для управления режимами съемки.

Источник рентгеновского излучения состоит из стеклянной колбы и электродов (катод и анод). Анодом рентгеновской трубки обычно служит Cu , Co , W и т. д.

В результате дифракционной съёмки получают дифрактограмму, которую обрабатывают в специализированных программных обеспечениях. Обработка дифрактограммы включает в себя идентификацию фаз с подключением международной базы данных порошковой дифракции (PDF базы) и количественную оценку параметров кристаллических решеток. Для определения фазового состава нужного образца необходимо: определить химический состав исследуемого образца, подобрать режим съемки (начальный и конечный углы съемки, шаг съемки, время задержки каждого шага) и комплектующих рентгеновского дифрактометра, идентифицировать полученные рентгенограммы и провести количественную оценку параметров решетки, сопоставление результатов.

Порядок проведения расшифровки рентгенограмм

Прежде чем производить идентификацию фаз, необходимо провести литературный обзор касательно исследуемого образца. Идентификация фаз происходит в специализированных программных обеспечениях, подключённых к базам *PDF4+*. Программные обеспечения, в которых можно проводить поиск фаз: *Powder cell*, *Search Match*, *Jade*, *Qualex*.

Порядок выполнения работы в *Qualex*.

1. Загрузить программное обеспечение *Qualex* на персональный компьютер.

2. Рентгенограммы исследуемого образца в расширении **.txt** поменять на **.xy**, но перед изменением формата файла необходимо удалить в текстовом документе параметры съёмки и оставить столбцы угла съёмки и интенсивности.

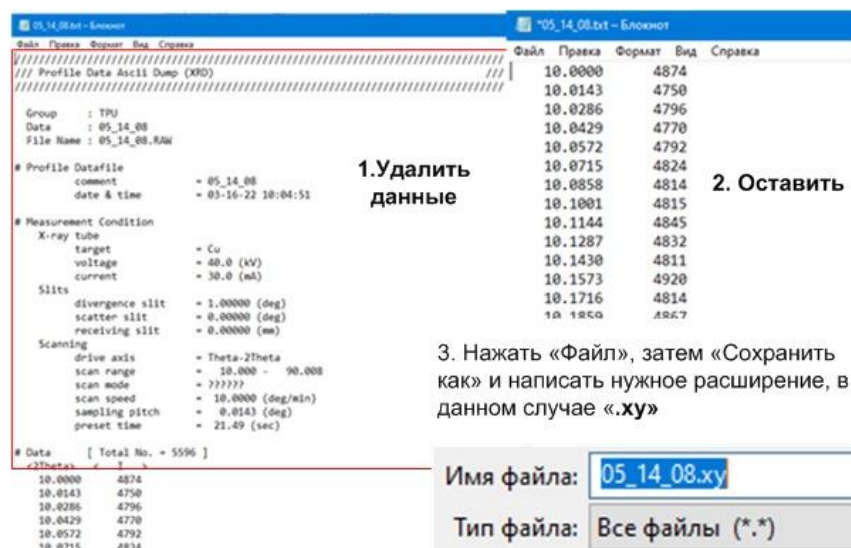


Рис. 2.16. Процедура работа с ПО

3. Открыть ПО *Qualex*, нажать «File», затем «Import diffraction data», и выбрать нужный файл. На экран выйдет дифрактограмма исследуемого образца.

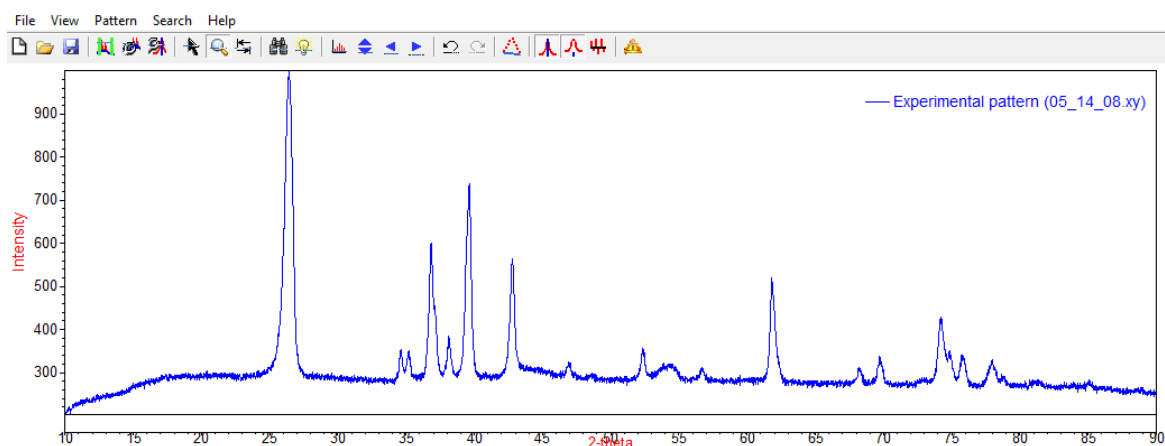


Рис. 2.17. Окно программы с рентгенограммой исследуемого образца

4. Выбрать сверху иконку «Search», затем «Search-Match», а для точного поиска нажать иконку «Restrains» и выбрать нужные элементы, затем нажать иконку «Load cards».

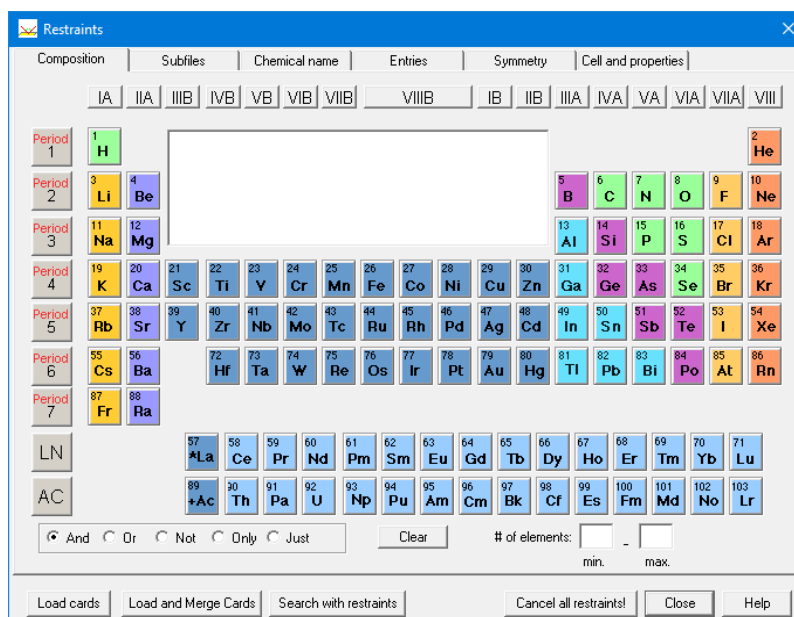


Рис. 2.18. Окно для выбора нужных элементов

5. В итоге выходит обработанная рентгенограмма с нужными фазами.

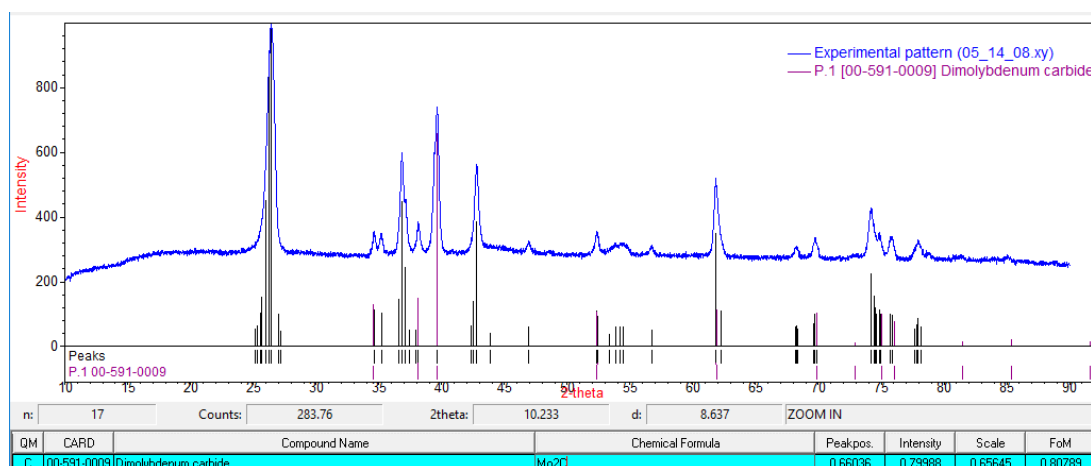


Рис. 2.19. Окно программы после нахождения нужной фазы

Порядок выполнения работы в программном обеспечении *Powder cell*.

1. Загрузить ПО *Powder cell* на персональный компьютер.
2. Открыть ПО *Powder cell*, нажать на иконку «File» и загрузить эталоны возможного состава вашего образца «Load». Файлы обычно с расширением **.cel**.
3. Рентгенограммы исследуемого образца в расширении **.txt** помещать на **.x_u**, но перед изменением формата файла необходимо удалить в текстовом документе параметры съёмки и оставить столбцы угла съёмки и интенсивности и загрузить их в *Powder cell* через иконки «Diffraction, Load Powder pattern».

4. Нажать *Refinement*→*Start*, и в окне выйдет обработанная рентгенограмма исследуемого образца (рис. 2.20, б)

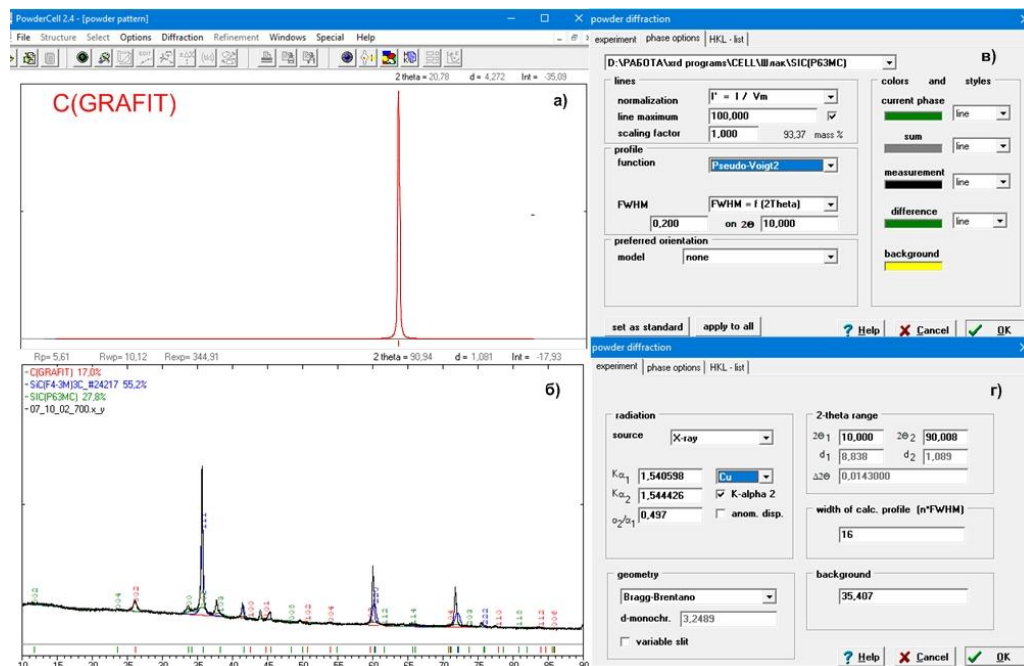


Рис. 2.20. а) Окно программы после открытия файла и загрузки эталона углерода;
б) рентгенограмма эталона и образца;
в, г) окно с настройками параметров эксперимента

5. Для проведения количественного анализа, необходимо найти R-факторов слева (в %). Также на окне расположены содержания кристаллических фаз в процентах. Результаты расчета параметров кристаллических фаз можно найти через иконки «*Refinement*→*Results*» (рис. 2.21).

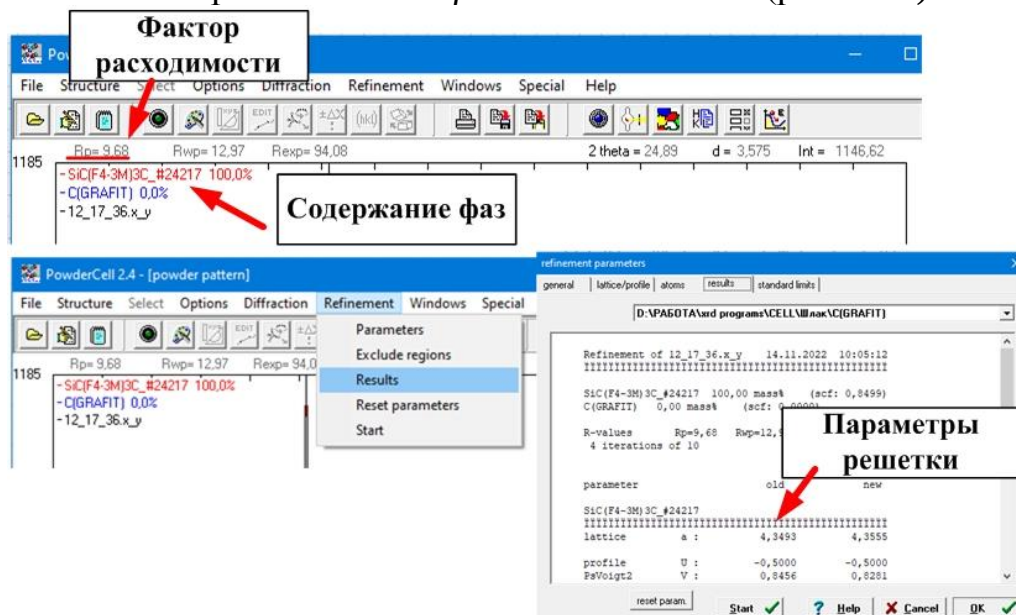


Рис. 2.21. Количественный анализ исследуемого образца

6. Для определения значения областей когерентного рассеяния и микронапряжения в программе *Powder cell* необходимо открыть вкладку «*Diffraction* → *Size and strain*».

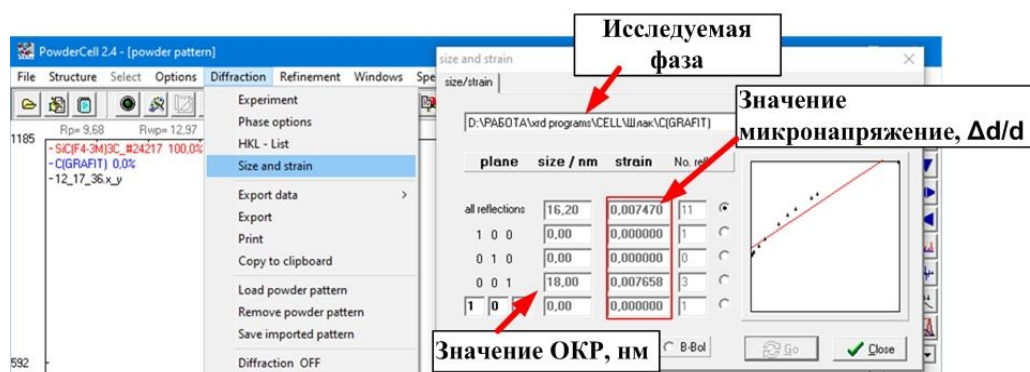


Рис. 2.22. Окно для определения значение ОКР и микронапряжения

7. При неудовлетворительном расчёте, по визуальной оценке, и/ или по R-факторам, можно провести уточнение по конкретным кристаллическим фазам. Для этого выбираем иконку «*Special* → *Decomposition + refinement*» (рис. 2.23). Данное действие позволит менять параметры уточнения. Для этого необходимо выбрать нужную фазу, затем произвести уточнение не более 2 раз по каждой фазе.

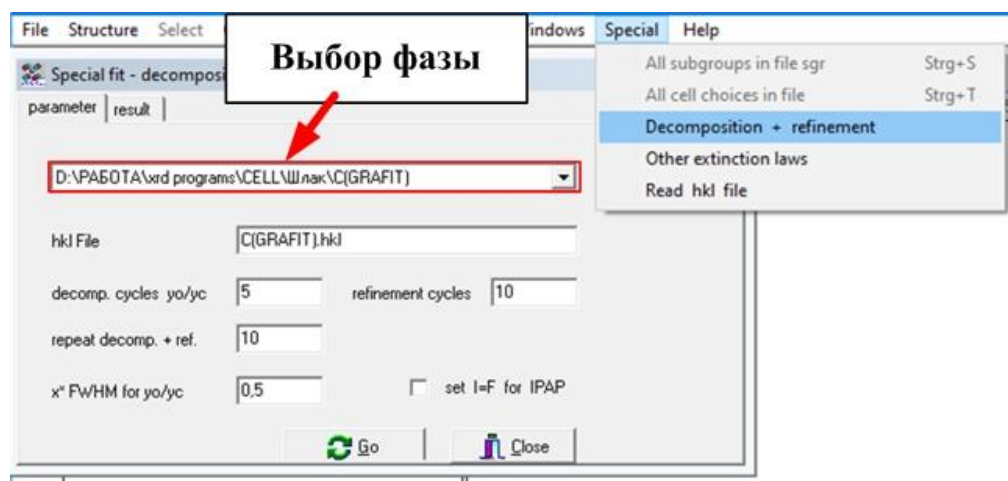


Рис. 2.23. Диалоговое окно для уточнения по конкретным фазам

Также в ПО *Powder cell* можно создать файл с расширением *.cel* нужной вам структуры. Для этого на панели инструментов нажать «*File*», затем выбрать «*New*» и в появившемся диалоговом окне заполнить название вещества, номер пространственной группы, координаты атомов и элементарной ячейки (рис. 2.24).

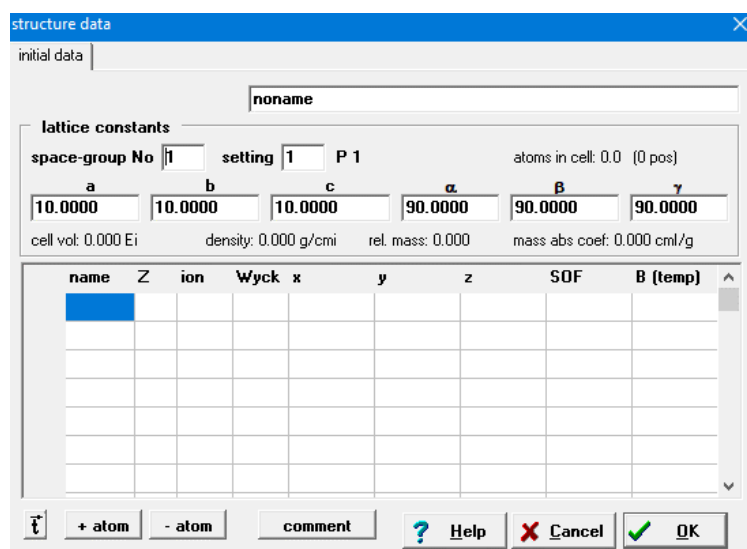


Рис. 2.24. Диалоговое окно для создания карточки «.cel»

Порядок выполнения работы в программном обеспечении *Crystallographica Search-Match*.

1. Открыть ПО *Crystallographica Search-Match*, нажать на иконку «File», затем «Import» и «Profile data» и загрузить рентгенограмму исследуемого образца в расширении *.x_y*. (рис. 2.25).

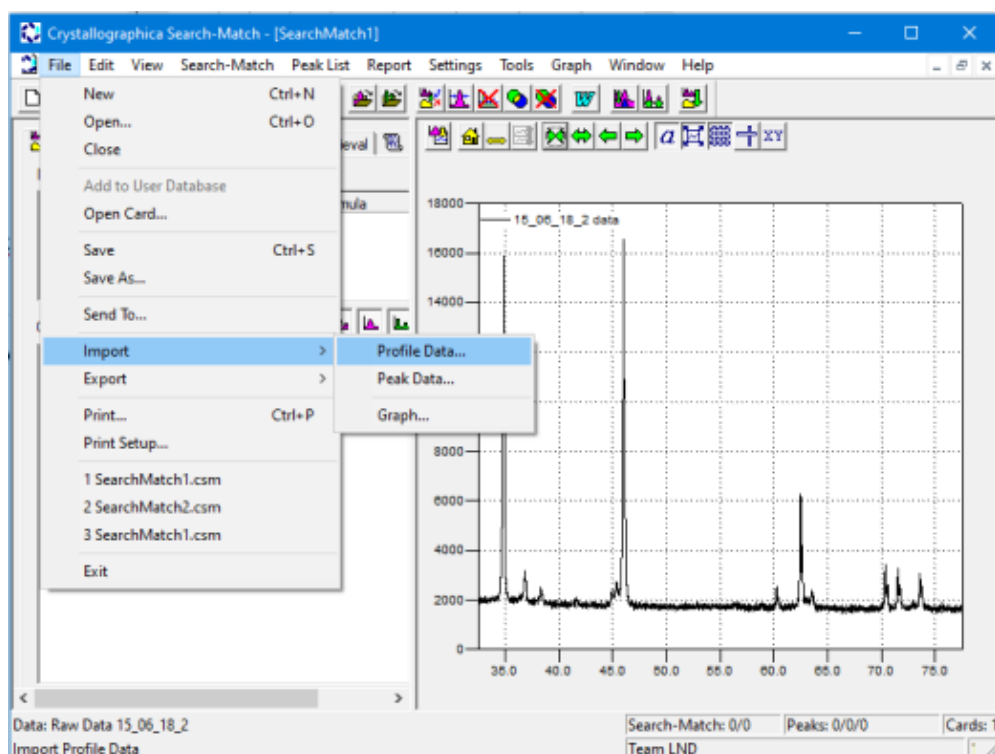


Рис. 2.25. Окно программы

2. Для осуществления поиска фаз нажать на иконку «Search-Match»,

затем появиться окно с карточками эталонов со схожими с исследуемым образцом пиками. Необходимо будет сопоставлять спектры потенциально возможных веществ с исследуемой рентгенограммой.

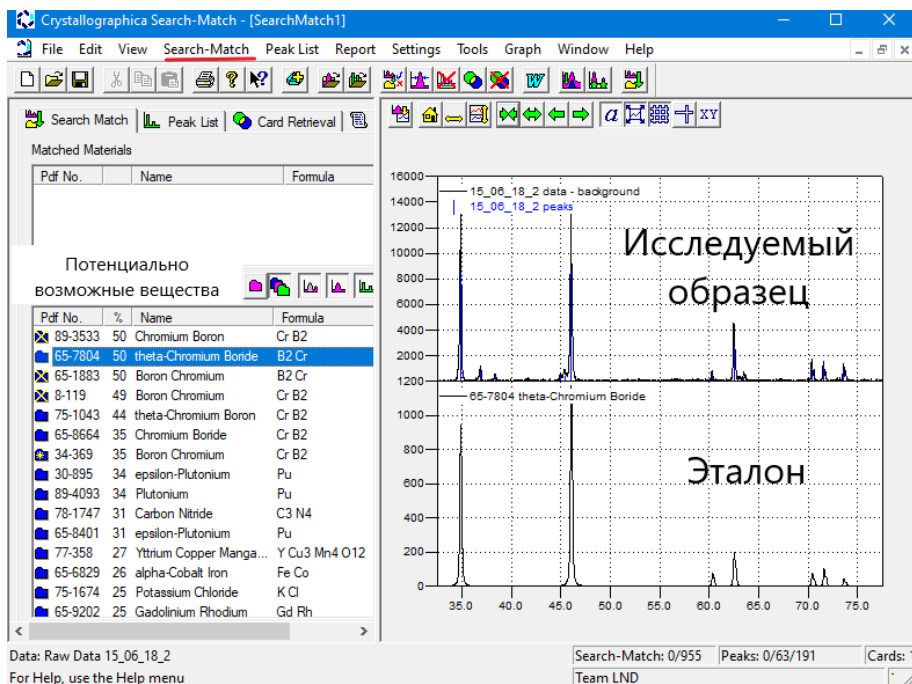


Рис. 2.26. Окно программы после нахождения нужной фазы

3. Для исключения ненужных элементов необходимо нажать на «*Settings*, затем *Restriction*, *Must include*» и выбрать элементы, которые с высокой вероятностью содержатся в исследуемой рентгенограмме (рис.2.27).

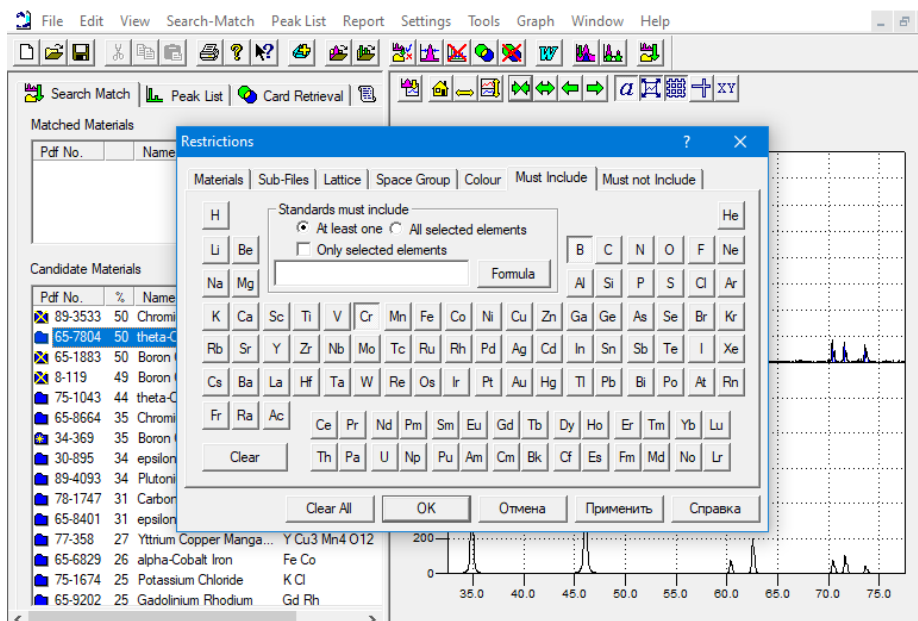


Рис. 2.27. Окно для выбора нужных элементов

4. Построить графики в Excel/Origin.

Вопросы для самоконтроля

1. Для чего используют методы рентгеновской дифракции?
2. Какие программы используются для качественного анализа рентгеновской дифрактометрии?
3. Условия Брегга-Вульфа?
4. Какие металлы служат анодом рентгеновской трубки?
5. Что необходимо для определения фазового состава нужного образца?
6. Что такое рентгеновские лучи?

Глава 3. РАЗДЕЛ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Практическая работа № 1

Тема: «Вторичные ресурсы, образующиеся в сфере энергетики»

Задание: провести обзор литературы по отходам в сфере энергетики и их утилизации. Изучить не менее пяти исследований российских и зарубежных ученых. Заполнить таблицу, приведённую далее.

Исследование	Вид отходов	Метод утилизации	Параметры утилизации	Получаемый продукт	Ссылка

Практическая работа № 2

Тема: «Плазменная утилизация отходов»

Задание: написать краткое эссе на 250 слов о пользе или вреде плазменной утилизации в современном мире.

Практическая работа № 3

Тема: «Токсичность промышленных отходов»

Задание: заполнить таблицу основных токсичных примесей, выделяемых приведёнными в таблице производствами.

Промышленность	Основные токсичные примеси
Нефтеперерабатывающая	
Коксохимическая	
Целлюлозно-бумажная	
Синтетических полимеров и пластмасс	
Синтетического каучука	
Хлорная	
Фосфорных удобрений	

Практическая работа № 4

Тема: «Электростанции и золошлакоотвалы Российской Федерации»

Задание: изобразить на карте-схеме Российской Федерации расположение электростанций и золошлакоотвалов.



Рис. 3.1. Карта-схема Российской Федерации с полигонами регионов и линиями границ

Практическая работа № 5

Задание: подберите подходящий метод или методы для полноценной переработки следующих отходов, применяя указанные во второй главе технологии переработки: а) красные шламы; б) золошлаковые отходы; в) отходы фосфорных удобрений; г) пищевые отходы.

Практическая работа № 6

Задание: проанализировать кривые термического анализа, определить сколько тепловых эффектов наблюдается в образце и рассчитать в процентах потерю или увеличение массы образца.

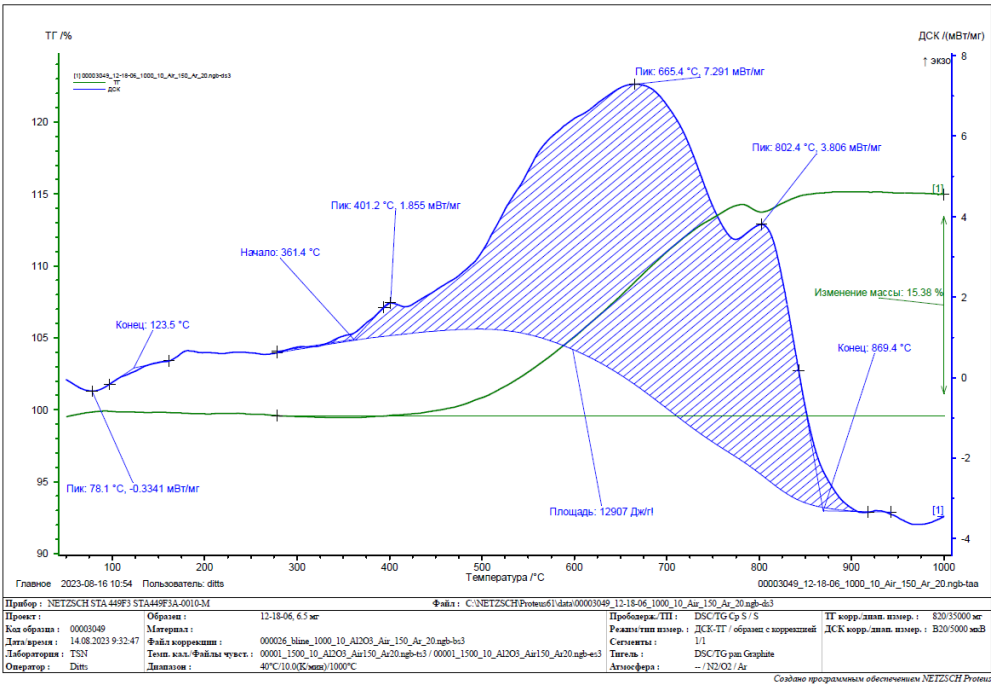


Рис. 3.2. Кривая ТГ и ДСК анализа

Практическая работа № 7

Задание: выбрать одну промышленность РФ, составить перечень отходов производства.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие отходы отнесены в категорию особо опасных отходов?
2. По каким признакам можно классифицировать отходы?
3. Виды плазменных технологий?
4. Виды пиролизной обработки?
5. Что такое метод осаждения?
6. Термогравиметрический анализ.
7. Какие программные обеспечения используются для РФА?
8. Укажите документы, регламентирующие работу с отходами в России.
9. Какие существуют классы опасности отходов?
10. Сформулируйте группы органических отходов.
11. Назначение, устройство пиролизной установки.
12. Что такое магнитная сепарация?
13. Что такое ТБО?
14. Что такое пластмассы?
15. Что такое пиролиз? В чём преимущества высокотемпературного пиролиза?
16. Что такое флотация?
17. Виды физических методов утилизации?
18. Пути утилизации золы.
19. Пути утилизации стеклянных отходов?
20. Закон Брэгга.
21. Дифракция.
22. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).
23. Химические методы утилизации.
24. Классификация плазменных систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Промышленный прогресс приводит к загрязнению окружающей среды токсичными соединениями. Добыча и переработка руды, утилизация отходов (включая аккумуляторы), производство и применение удобрений и пестицидов, использование сточных вод для орошения, выхлопы автомобилей способствуют загрязнению почвы и воздуха. В связи с этими проблемами загрязнения окружающей среды есть необходимость в переработке отходов для улучшения ситуации. При изучении видов и методов переработки отходов является необходимым приобретение основных представлений об отходах, а также составе, строении, состоянии и свойствах переработанных продуктов разных отходов. Данное учебное пособие составлено с целью получения студентами представления о проблемах утилизации отходов.

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Автогенность – поддержание горения без топлива за счет тепла, выделяемого окислением.

Вид отходов – совокупность отходов, которые имеют общие признаки в соответствии с системой классификации отходов.

Вторичные материальные ресурсы (bmr) – отходы производства и потребления, образующиеся в народном хозяйстве, для которых существует возможность повторного использования непосредственно или после дополнительной обработки.

Дифракция – преломление лучей.

Использование отходов – деятельность, связанная с утилизацией отходов, в том числе и отходов, появляющихся на последней стадии жизненного цикла любого объекта, направленная на производство вторичной товарной продукции, выполнение работ (услуг) или получение энергии с учетом материало- и энергосбережения, требований экологии и безопасности.

Мономеры – низкомолекулярные вещества.

Обезвреживание отходов – уменьшение массы отходов, изменение их состава, физических и химических свойств в целях снижения негативного воздействия отходов на здоровье человека и окружающую среду.

Обращение с отходами – деятельность по сбору, накоплению, транспортированию, обработке, утилизации, обезвреживанию, размещению отходов.

Отходы – вещества или предметы, которые образованы в процессе производства, выполнения работ, оказания услуг или в процессе потребления, которые подлежат удалению.

Полимеры – соединения, состоящие из «мономерных звеньев», соединённых в длинные макромолекулы химическими связями.

Размещение отходов – хранение и захоронение отходов.

Регенерация – возврат отходов в производственный цикл после соответствующей подготовки.

Рекуперация – извлечение полезных компонентов для их повторного применения, а также использование твердых коммунальных отходов в качестве возобновляемого источника энергии (вторичных энергетических ресурсов) после извлечения из них полезных компонентов на объектах обработки.

Рециклинг – повторное применение отходов, в том числе повторное применение отходов по прямому назначению.

Утилизация отходов – использование отходов для производства товаров (продукции), выполнения работ, оказания услуг.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. What a waste 2.0. A global snapshot of solid waste management to 2050. – Washington, D.C.: The World Bank, 2018. – 295 p.
2. Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года. Правительство РФ (25 января 2018). Дата обращения: 5 марта 2020.
3. Федеральный закон от «Об отходах производства и потребления» от 24.06.1998 N 89-ФЗ.
4. World Coal Association Coal's Role in Electricity Generation Worldwide (2020)
5. Wu S.Y. Characteristics and catalytic actions of inorganic constituents from entrained-flow coal gasification slag / S.Y. Wu, S. Huang // J. Energy Inst. – 2015. – V. 88. – P. 93–103. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2014.04.001>
6. Xie T. Behavior of low-calcium fly and bottom ash-based geopolymer concrete cured at ambient temperature / T. Xie, T. Ozbakkaloglu // Ceram. Int. – 2015. – V. 41. – P. 5945–5958.
7. Santa R.A.A.B. Geopolymers obtained from bottom ash as source of aluminosilicate cured at room temperature / R.A.A.B. Santa, C. Soares, H.G. Riella // Construct. Build. Mater. – 2017. – V. 157. – P. 459–466.
8. Dong Y. Barrier effect of coal bottom ash-based geopolymers on soil contaminated by heavy metals / Dong Y., Zhou M., Xiang Y., Wan S., Li H., Hou H. // RSC Adv. – 2019. – V. 9. – P. 28695–28703.
9. Карманова А. М. Исследование золошлаковых отходов Томской ГРЭС-2 как материала для утилизации // А. М. Карманова, В. И. Николаева, 2015 г.
10. Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года. Правительство РФ (25 января 2018). Дата обращения: 5 марта 2020.
11. Refuse Glass Aggregate in Portland Cement Concrete Proceedings of the Third Mineral Waste Utilization Symposium, – U.S., Chicago, Illinois: Bureau of Mines March.
12. Penacho P. Physico-mechanical and performance characterization of mortars incorporating fine glass waste aggregate / P. Penacho, J.d. Brito, M. Rosário Veiga // Cement Concr. Compos. – 2014. – V. 50. – P. 47–59.
13. Haluska O. Plant-based nanostructured silicon carbide modified with bisphosphonates for metal adsorption. O. Haluska, A. Rahmani, A. Salami, P. Turhanen, P. Vepsäläinen, R. Lappalainen, V. Lehto, J. Riikonen // Microporous and Mesoporous Materials. – 2021. – V.324. – N. 111294.
14. Баур Э. Настольная книга переработчика пластмасс. Справочник по полимерным материалам / Баур Э., Освальд Т. А., Рудольф Н. – М.: ЦОП Профессия, 2021. – 672 с.
15. The water and carbon footprint of household food and drink waste in

the UK. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://waterfootprint.org/media/downloads/Water-and-carbon-footprint-food-and-drink-waste-UK-2011.pdf>.

16. Manzardo A. Lessons learned from the application of different water footprint approaches to compare different food packaging alternatives / A. Mazzi, A. Loss, M. Butler, A. Williamson, A. Scipioni // *Journal of Cleaner Production*. – 2016. – V.112. – P. 4657 – 4666.

17. Harun N. Anaerobic Digestion Process of Food Waste for Biogas Production: A Simulation Approach / Z. Hassan, N. Zainol, W. Hanisah, W. Ibrahim // *Chemical Engineering & Technology*. – 2019. – V. 42.

18. Cai J., Effects of evaporation capacity on the formation and removal of PCDD/Fs in a full-Vscale municipal solid waste incinerator / J. Cai, R. Zhong, X. Liu // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2021. – V. 154. – P. 18–31.

19. Gupta N. Recovery of iron nanominerals from sacred incense sticks ash waste collected from temples by wet and dry magnetic separation method / V. Kumar Yadav, K. Kumar, M. Alwetaishie // *Environmental Technology & Innovation*. – 2022. – V. 25. – N. 02150.

20. Bochever F.M. Filtration of polluted industrial waste water in natural aquifers / F.M. Bochever, A.E. Oradovskaya // *Fluid Dyn.* – 1969. – V. 4. – P. 134–137.

21. Evdokimov S. I. Flotation of wolfram-molybdenum sand tailings at Tyrnyauz processing plant/ S. I. Evdokimov, V. S. Evdokimov // *Gornyi Zhurnal*. – 2015. – V. 9. – P. 1–5.

22. Shi H.-S. Characteristics of municipal solid wastes incineration (MSWI) fly ash–cement matrices and effect of mineral admixtures on composite system / H.-S. Shi, L.-l. Kan. // *Constr. Build. Mate.* – 2009. – V. 23. – P. 2160–2166.

23. Инсинератор для сжигания отходов. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://kaminia.ru/ustanovka-dla-szigania-musora?__cf_chl_tk=B6hkHuR8bWXxQGipnkZDmA1gDw3DYFn8sHL8DYRG6.k-1698940606-0-gaNycGzNCzs

24. Leonel J. R. Biomass gasification as an industrial process with effective proof-of-concept: A comprehensive review on technologies, processes and future developments / J. R. Leonel // *Results in Engineering*. – 2022. – V. 14. – N. 100408.

25. Гориславец С. П. Пиролиз углеводородного сырья [Текст] / С.П. Гориславец, Д.Н. Тменов, В.И. Майоров; АН УССР, Ин-т газа. – Киев: Наук. думка, 1977. – 307 с.

26. Пиролизная установка для утилизации промтоходов в топливо [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://piroliz-ecoprom.ru/>

27. Watson J. Gasification of biowaste: a critical review and outlooks / J. Watson, Y. Zhang, W.T. Chen// *Renew Sust Energ Rev*. 2018. V. 83. P. 1–17.

28. Heberlein J. Thermal plasma waste treatment / J. Heberlein, A.B. Murphy // J. Phys. D Appl. Phys. – 2008. – V. 41 (2008)–P. 1 – 20.

29. Du C.M. Plasma methods for metals recovery from metal-containing waste / C.M. Du, S. Chao, X.J. Gong, W. Ting, X.G. Wei // Waste Manag. – 2018. – V. 77. – P. 373 – 384.

30. Samal S. Thermal plasma technology: the prospective future in material / S. Samal // Cleaner Production. – 2017. – V. 142. – P. 3131 – 3150.

31. Sanito R.C. Effect of shell powder on removal of metals and volatile organic compounds (VOCs) from resin in an atmospheric-pressure microwave plasma reactor / R.C. Sanito, S.J. You, G.M. Chang, Y.F. // J. Hazard Mater. – 2020. – V. 394. – P. 122558.

32. Pak A. Cubic SiC nanowire synthesis by DC arc discharge under ambient air conditions / Pak A., Ivashutenko A., Zakharova A., Vassilyeva Y. // Surface and Coatings Technology. – 2020. V. 38715. – P. 125554.

33. Asokan P. Characteristics variation of coal combustion residues in an Indian ash pond / P. Asokan, M. Saxena, A. Aparna S.R. Asoletar // Waste Manag. Res. – 2004. – V. 22. – P. 265 – 275.

34. Ковалев И.Н. Физические методы в химии твердого тела: учебно-методическое пособие/ И.Н. Ковалев, Е.А. Белая, В.В. Викторov. – Челябинск: Изд-во ЮУрГГПУ, 2017. – 148 с.

35. Лотов В.А. Дифференциально-термический анализ: Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе студентов по курсам «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» и «Основные методы исследования в неорганической химии» / В.А. Лотов, Т.А. Хабас, А.А. Дитц. – Томск: Изд. ТПУ, 2012. – 30 с.

36. Ивлев В. И. Термический анализ. Ч. 1: Методы термического анализа / В. И. Ивлев, Н. Е. Фомин, В.А. Юдин [и др.] – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2017. – 44 с.

37. Болатова Ж. Термический анализ продукта электродуговой переработки шлаковых отходов / Ж. Болатова, А. В. Филимоненко // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Томск, 27-30 апреля 2021 г.: в 7 т. — Томск: Изд-во ТПУ. – 2021. – Т. 7. – С. 41–43.

38. Mathews J.P., Chaffee, A.L. The molecular representations of coal – A review. / J.P. Mathews, A.L. Chaffee // Fuel. – 2012 – V. 96. – P. 1–14.

39. Иванов А.Н. Дифракционные методы исследования материалов. Конспект лекций / А.Н. Иванов. – М.: ГТУ «МИСиС», 2008. – 99 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Термические эффекты некоторых минералов

Наименование минералов	Формула минерала	Температура, °C	Природа эффекта
Кальцит	CaCO_3	(-)860-920	Диссоциация (44 %)
Арагонит	CaCO_3	(-) 390-420 (-)860-1010	Полиморфное превращение в кальцит Диссоциация
Гидрокарбонат магния	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(-)170-210 (-) 400-450 (-)500-530	Дегидратация (потеря 2) Дегидратация (потеря 12) Диссоциация
Доломит	CaMgCO_3	(-)720-870 (-)870-1000	Распад и диссоциация Диссоциация Са
Сидерит	FeCO_3	(-)350-585 (+)600-830	Диссоциация (38 %) Окисление FeO до
Стронционит	BaCO_3	(-)800-900 (-)900-1000 (-)1200	Превращение в β - BaCO_3 Превращение в Диссоциация
Родохронозит		(-)100-350 (-)550-650 (-)730-800 (-)900-1000 (-)1000-1200	Потеря адсорбционной воды Диссоциация (38,4 %) Окисление MnO до Восстановление до Обратимое превращение
Смитсонит	Zn	(-)400-520	Диссоциация
Гидроцинкит		(-)220-400	Дегидратация и удаление с образованием ZnO
Железный магнезит		(-)500-590 (+)755	Диссоциация Окисление FeO до

Наименование минералов	Формула минерала	Температура, °C	Природа эффекта
Брусит		(-)382-441	Дегидратация до периклазы MnO
Гидрат окиси цинка (синтезированный)		(-)100-300	Дегидратация до ZnO
Гидрат окиси титана (синтезированный)		(-)100-300 (+)300-400 (+)800-900	Дегидратация Кристаллизация анатаза Кристаллизация рутила
Гидроокись кальция (портландит)		(-)530-580	Дегидратация
Опал		(-)100-250 (+)1200-1300	Дегидратация Кристаллизация β-кristоболита
Гелеобразные окислы железа		(-)250-300 (+)350-400	Дегидратация Окисление
Гидрогематит		(-)120-140 (-)340	Дегидратация
Гидрагиллит (гипбсит)		(-)214-230 (-)280-310 (-)490-510 (+)800-1000 (+)1050-1200	Дегидратация, выделение 0,5 Дегидратация, выделение 1,5, образование бемита и χ-фазы Дегидратация, χ-фазы → аморфный, бемит → γ- Превращение аморфный → χ- γ- → θ- Превращение χ- → α- γ- → α-
Двуокись кремния		(+)115-117 (+)155-163 (+)220-280 (-)573	Превращение тридимита превращение кристоболита α → β превращение кварца α → β

Наименование минералов	Формула минерала	Температура, °C	Природа эффекта
Галлуазит	или	(-)100-200 (-)500-650 (+)900-1000	Выделение молекулярной воды Выделение гидроксильной воды Кристаллизация аморфных продуктов
Гидрослюда		(-)100-300 (-)300-650 (-)850-1000 (+)1000	Выделение межслойной молекулярной воды Выделение конституционной воды и частичная перестройка решетки Выделение оставшейся гидроксильной воды и полное разрушение структуры Кристаллизация аморфных продуктов, образование шпинели и муллита
Гидромусковит		(-)140-180 (-)600-650 (-)1100	Дегидратация То же Разрушение решетки
Мусковит		(-)125 (-)450-650 (-)850-900	Выделение абсорбционной воды Дегидратация Разрушение решетки слюды
Гидробиотит	*	(-)160-180 (-)220-250 (-)800-1000	Дегидратация То же Разрушение решетки
Биотит		(-)1100-1200	Распад решетки
Двуводный гипс (алебастр)		(-)180 (-)220 (+)380-420 (-)1200	Дегидратация до Полное обезвоживание Инверсия ангидрида $\gamma \rightarrow \beta$ Полиморфное превращение $\beta \rightarrow \alpha$

Наименование минералов	Формула минерала	Температура, °С	Природа эффекта
Эпсомит		(-)52-58 (-)92-96 (-)105-120 (-)125-150 (-)320-370 (-)1000	Инкогруентное плавление То же Испарение воды Дегидратация до одноводной соли Полная дегидратация Обратимое полиморфное превращение
Хризотил-асбест (серпентины)		(-)80-130 (-)600-800 (+)790-840	Удаление адсорбционной воды Разрушение структуры Кристаллизация форстерита
Гидроталькит (манесеит)		(-)250-320 (-)420-580	Частичная дегидратация, выделение 4 и распад Дегидратация и диссоциация
Тальк		(-)900-1050	Дегидратация с образование энстатита и аморфного кремнезема
Каолинит		(-)550-610 (+)925-1000 (+)1200	Дегидратация Кристаллизация аморфных продуктов, образование муллита Образование кристоболита и α-
Флогопит		(-)1050-1100	Разрушение решетки

Наименование минералов	Формула минерала	Температура, °C	Природа эффекта
Монтмориллонит	Или	(-)50-150 (-)200-235 (-)800-860 (+)900-1000	Удаление адсорбционной воды Удаление межпакетной воды Удаление конституционной воды Образование новых фаз: шпинель, периклаз, кварц, кордиерит, энстатит
Байделлит		(-)100-190 (-)500-600 (-)800-880 (+)900-925	Удаление адсорбционной воды Удаление конституционной воды Разрушение кристаллической решетки Образование нового кристаллического соединения
Двухкальциевый силикат		(-)780-830 (-)1447	Переход $\gamma \rightarrow \beta$ Переход $\beta \rightarrow \alpha$
Трехкальциевый силикат		(-)920-925 (-)970-980 (-)990-1000	Полиморфное превращение Полиморфное превращение Полиморфное превращение
Гидромагnezит		(-)300-420 (+)480-520 (-)500-600	Дегидратация и разложение образование диссоциация

Учебное издание

**Пак Александр Яковлевич
Болатова Жанар
Омельчук Юлия Аркадьевна
Губин Владимир Евгеньевич**

ПЛАЗМЕННАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ

Учебное пособие

В авторской редакции

Подписано в печать 30.07.2024 г.
Изд. № 17/2024. Зак. 17/2024. Тираж 300 экз.
Объем 3,5 п.л. Усл. печ. л. 3,25. Уч. изд. л. 3,43.
Издательский центр ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»
299015 г. Севастополь, ул. Курчатова, 7