

УДК 54.062: 666.94

М.И. Коломеец, аспирант

А.В. Львов, доцент, канд. техн. наук

В.В. Севриков, профессор, д-р техн. наук

Севастопольский национальный технический университет

ул. Университетская, 33, г. Севастополь, Украина, 99053

E-mail: sntu-peot@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЫЛИ ЦЕМЕНТНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Представлен анализ химического состава пылевых отходов, образующихся при производстве цемента Бахчисарайским комбинатом «Стройиндустрия», как объекта исследования. Проанализированы основные методы определения химического состава сыпучих веществ, вследствие чего принят к исследованию экстракционно-нейтронно-активационный метод с применением полупроводниковой спектроскопии. Приведены результаты исследования: экспериментальные данные, которые проверены на наличие грубых погрешностей и на равномерность.

Ключевые слова: цемент, пыль, химический состав, известняк, карбонат кальция, оксид металла, неравноточные наблюдения, грубая погрешность.

Актуальность вопроса

В настоящее время качество вдыхаемого воздуха (наряду с качеством питьевой воды) является определяющим фактором здоровья человека. С каждым вдохом запыленного воздуха в организм человека попадает не только столь необходимый кислород, но и ещё целый ряд сопутствующих элементов, которые бесспорно могут, как улучшить здоровье (если это фитонциды или ионы йода), так и надорвать его (если это токсичные газы, тяжелые металлы и пыль). От химического состава пыли зависит ее биологическая активность, в частности, то или иное действие, оказываемое на организм человека: токсическое (отравляющее), раздражающее и др.

Поскольку воздух современных городов представляет собой сложную газо-пылевоздушную смесь, все компоненты этой смеси могут беспрепятственно взаимодействовать между собой. Поэтому необходимо знать изначальный химический состав выбрасываемых веществ для прогнозирования возможных их взаимодействий с окружающей средой.

Пыль оказывает вредное действие главным образом на дыхательные пути, вызывая заболевания их верхних отделов, легких, а также действует на кожу и глаза. Постепенно, под влиянием длительного воздействия различных видов пыли развиваются хронические воспалительные процессы и на других участках дыхательных путей, вызывая риниты, фарингиты, трахеиты, бронхиты. Некоторые виды пыли (хром, мышьяк и др.), обладающие большой химической активностью, могут при длительном воздействии вызвать изъязвление и прободение носовой перегородки. Поэтому исследования химического состава цементных пылей как экологического фактора является весьма актуальным.

Постановка исследования

Достоверность полученных результатов химического состава пылей в значительной степени зависит от корректности применяемой методики лабораторного анализа, адекватно отражающей технологические особенности цементного производства и учитывающей характеристики исходного сырья. Поэтому постановка исследования должна основываться на критическом анализе существующих методик и адаптации их к оценке химического состава цементных пылей. Имеется большое различие методик исследования химического состава веществ. Большинство из них не позволяет определить поэлементный химический состав цементных пылей и их соединений.

Исходя из этого было обращено особое внимание на методику отбора проб образцов, ибо условия отбора, транспортировка, хранение и контакт отобранных проб с другими веществами могут существенно влиять на химический состав пыли.

Особые затруднения возникают при самом анализе химического состава пыли. Известные методики определения химического состава веществ в большинстве своем не подходят для цементной пыли, или они не достаточно удовлетворяют требованиям желаемой точности. Возникает необходимость элементного исследования химического состава пыли с использованием методики, исключающей летучесть некоторых элементов, в процессе лабораторного анализа.

Целью данного исследования является определение химического состава пыли цементного производства с использованием сырья приморского региона по адаптированным к местным условиям методикам.

Методика отбора проб пыли

Для проведения различного рода анализов и лабораторных исследований предусматривается отбор проб пыли, непосредственно на рабочих местах, на стройплощадках, в циклонах, электрофильтрах и в других очистных устройствах. Пробы отбираются лопаткой в целлофановые мешки в количестве до 5 кг. Отобранные образцы в тщательно закрытом виде, не допускающем проникновение вовнутрь инородных тел, влаги и соприкосновения с внешней средой, транспортируются обычным способом в лабораторию. Доставленная для анализа проба предварительно сокращается. Сначала она перемешивается с растиранием всех комков. Затем проба насыпается конусом на гладкий лист и снова перемешивается. Для этого материал набирается в лопатку, проводя ею снизу вверх по поверхности конуса. Из лопатки пыль высыпается на вершину конуса так, чтобы она распределялась равномерно по всем сторонам. После трех- четырехразового перелопачивания по всей окружности основания конуса проба делится пополам в плоскости, перпендикулярной основанию конуса. От всей пробы отделяется половина, которая составляет не менее 2,5 кг. Затем исследуемая проба снова насыпается в виде конуса и делится на четыре части. Для последующего анализа выбираются противоположные четверти. В дальнейшем осуществляется сокращение образца методом квартования до навески 200г. Полученный образец пыли медленно ссыпается в стерильную посуду с притертой пробкой, и хранится при нормальных условиях (температура +20 °С, влажность воздуха 60%). Подготовленная проба пыли может использоваться для определения дисперсного состава и поэлементного химического анализа пыли, её физико-химических характеристик и другого вида анализов.

Во избежание случайных ошибок, при проведении лабораторных исследований, в каждый момент времени должны отбираться две пробы и, если нет основания считать, один из параллельных анализов ошибочным, то графические зависимости исследуемых параметров строятся по средним арифметическим двух анализов.

Для поэлементного анализа экстракционно-нейтронно-активационным методом с применением полупроводниковой спектрометрии необходимо обеспечить достоверность результатов путем выделения навески с минимальной потерей мелких частиц. Выделенный образец пыли сокращают методом накатки и делением шпателем, так как деления конусным методом привело бы к большим потерям мелких фракций пыли.

Деление пробы методом накатки производится следующим образом. Проба весом не более 100г насыпается на лист чистой бумаги размером 35×35 см и размещается равномерно без образования комков. Для этого один край листа поднимется вертикально, пока проба пыли, перекачиваясь, не достигнет противоположного края бумаги. Затем поднимается этот край и повторяет процесс до тех пор, пока валик пробы не займёт всю ширину листа. Далее повторяются операции в перпендикулярном направлении. Вся процедура производится не менее 5 раз. Из последнего валика в разных местах по его длине отбирается шпателем небольшое количество пыли. При этом необходимо следить за тем, чтобы отобранная навеска не превышала требуемого количества, так как отнимая материал можно исказить состав пробы [1]. Для выбранного метода с помощью полупроводниковой спектрометрии достаточно навеска 0,005 г.

Подготовка образцов к непосредственному анализу предусматривает следующие операции в зависимости от принятого метода, например, нейтронно-активационного: сухие пробы герметично упаковываются в пакетики из полиэтилена, которые, в свою очередь, вкладываются в промаркированный пакет. Проба, поступающая в реактор, должна характеризоваться следующими данными:

№	Дата отбора пробы	Место отбора пробы	Вес чистого пакета, мг	Чистый вес пробы, мг	Химическая обработка пробы (согласно инструкции)	Примечания
---	-------------------	--------------------	------------------------	----------------------	--	------------

Подготовленные пробы помещаются в чистые алюминиевые контейнеры, которые затем располагаются в активной зоне реактора.

Методы определения химического состава сыпучих веществ

Существует огромное количество различных методов для определения химического состава веществ. Среди них целая группа методов, основанная на титровании, различные водные методы, весовой метод, основанный на определении сухого остатка и д.р. Так же широко применяются методы хроматографического анализа, основанные на принципе разделения компонентов смеси на две фазы: неподвижную и протекающую через неё подвижную (элюент). Принципиальное отличие последних методов заключается в том, что они позволяют разделить близкие по свойствам вещества, определить природу и количество соединений в составе вещества.

Нами принят метод газовой хроматографии, и для анализа была использована пылевоздушная смесь. Исследовались пыли Бахчисарайского комбината и Балаклавского рудоуправления, которые

имеют близкий химический состав, так как образованы из одного и того же сырья – известняка органического происхождения с одинаковой степенью метаморфизма.

Результаты лабораторного анализа приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Содержание элементов в пробах пыли

Наименование предприятия	Химический элемент					
	К		Са		Cl	
	мг	%	мг	%	мг	%
Бахчисарайский цем. комбинат	94,14	4,7	950,5	46,8	23,79	1,13
Балаклавское рудоуправление	20,30	1,0	1040,5	52,0	–	–

Таблица 2 – Химический состав цементной пыли в соединениях

Основные компоненты	Вещества	Содержание в пробе, %
Известняк	CaCO ₃	49,3
Кремнезём	SiO ₂	15,02
Оксиды металлов	SO ₃	9,4
	Al ₂ O ₃	9,2
	MgO	2,5
	Fe ₂ O ₃	1,4
	Na ₂ O	1,5
	K ₂ O	2,1
Тяжелые элементы	–	0,35
Продукты прокаливания	–	2,5
Невыясненные элементы	–	6,9

Методика химического поэлементного анализа промышленных пылей

Для определения химической активности вещества необходимо изучить процентный состав различных элементов, входящих в состав пыли. Для определения химического состава могут быть использованы так же различные методы. Но, при этом, возникают затруднения, связанные с тем, что известные методики определения химического состава веществ не применимы для пылей, в том числе, они не позволяют получить необходимую точность. В наших исследованиях принят сравнительно новый многоэлементный экстракционно-нейтронно-активационный метод с применением полупроводниковой спектрометрии.

Данный метод основан на облучении проб потоком тепловых нейтронов с интегральным потоком $3,9 \cdot 10^{17}$ нейтрон·см⁻² в ядерном реакторе и радиометрической обработкой наведённой радиоактивности с помощью полупроводникового γ -спектрометра.

Наведение радиоактивности осуществляется с помощью ядерной реакции взаимодействия тепловых нейтронов с ядерными изотопами определяемого элемента (1). Такую реакцию называют (п, γ) и записывают в форме:



где m_pZ – стабильное ядро изотопа определяемого элемента с массой «m» и зарядом «p»; 1_0n – тепловой нейтрон; ${}^{m+1}_pZ$ – образующийся радиоактивный изотоп определяемого элемента с массой «m+1»; γ_a – аналитический гамма-квант; γ_i – неаналитический гамма-квант; σ – константа реакции (сечение захвата тепловых нейтронов ядром, барн).

В результате реакции (п, γ) образуются радиоактивные изотопы аналитического элемента, испускающие гамма-кванты с различной энергией и имеющие массу на единицу больше масс естественных изотопов элементов. По природе гамма-кванты являются самым жестким электромагнитным излучением, их энергия порой достигает несколько сот тысяч электрон-вольт. В связи с этим использование гамма-квантов является наиболее рациональным из-за их устойчивости к аппаратурному шуму и наибольшей чувствительности к аналитическим сигналам.

Совокупность $\gamma_a + \gamma_i$ образует дискретный энергетический гамма-спектр радиоактивного изотопа ${}^{m+1}_pZ$. В свою очередь, количество ядер ${}^{m+1}_pZ$ зависит от трёх величин: количества ядер стабильного

изотопов в пробі (m_pZ), константи реакції (σ) и количества тепловых нейтронов. Таким образом, чем больше ядер m_pZ и чем больше величины ${}_0n$, σ , тем больше величины ${}^{m+1}_pZ$, и тем интенсивнее сигнал γ_a .

А поэтому каждый элемент имеет собственный гамма-спектр после облучения пробы пучком тепловых нейтронов. Структура гамма-спектров элементов зависит от сложности его природного изотопного характера. При анализе многоэлементных систем, каковыми являются все без исключения природные объекты, облученные пробы могут содержать большинство известных радиоизотопов. Суммарный гамма-спектр таких проб чрезвычайно сложен.

В настоящее время нейтронно-активационный метод предусматривает этап сравнения, так одновременно с аналитическими пробами тепловыми нейтронами облучают стандартные образцы. Интенсивность аналитического фотопика облученной пробы сравнивают с интенсивностью аналитического фотопика облученного стандартного образца и рассчитывают содержание элемента в пробе. В общем виде расчетная формула в нейтронно-активационном анализе имеет вид

$$M = \frac{N_{\Sigma} m}{J \cdot \phi \cdot \sigma \cdot q (1 - e^{-\lambda t}) \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}, \quad (2)$$

где M – масса определяемого элемента; N_{Σ} – активность аналитического сигнала, имп/мин; m – массовое число аналитического изотопа; J – эффективность регистрации спектрометра, %; ϕ – поток тепловых нейтронов, нейтрон·см⁻²; σ – сечение захвата тепловых нейтронов, барн.; q – доля активирующегося изотопа в природной смеси, %; λ – константа распада, мин⁻¹; t – время облучения пробы, мин.

Гамма-спектры радионуклидов, образовавшихся в пробах по реакции (п,γ) под действием тепловых нейтронов, измерялись на радиометрическом комплексе, в который входит 4096-канальный анализатор ТА-1024, германиево-литиевый полупроводниковый спектрометр (энергетическое разрешение по линии 1332 кэВ кобальта-60 составляло 3 кэВ). Настоящая методика предусматривает работу со спектрометрами, дающими стабильные спектры.

Амплитудный спектр импульсов отображает энергетический спектр вторичных электронов и позитронов, вызванных гамма-квантами внутри детектора. В связи с этим, он представляет собой непрерывное распределение, соответствующее электронным и позитронным параметрам. Определение энергии гамма-лучей и их интенсивности производится по интенсивностям фотопиков на спектре. Интенсивность фотопика определяется площадью фотопика импульсов на экране.

Многим изотопам соответствует несколько фотопиков на спектре, но выбираются только те из них, которые не перекрываются другими фотопиками спектра.

Вычисление количества импульсов производится по формуле [1]:

$$\Sigma = \Sigma_n - \Sigma_{\phi} = \sum_{i=n_n}^{n_k} Y_i - (n_k - n_n) \frac{Y_{n_k} + Y_{n_n}}{2} \quad (3)$$

Здесь n – номер канала анализатора; n_k, n_n – номера каналов левее пика и правее его; Y_i – количество отсчетов в i – канале; $Y_{n_k} + Y_{n_n}$ – количество отсчетов в каналах на распределении у основания пика слева и справа от него.

Формулы (2) и (3) данной методики позволяют определить элементное содержание вещества, а также его химическую активность. С помощью этой методики проведён химический анализ проб пыли Бахчисарайского комбината «Стройиндустрия» и Балаклавского рудоуправления, и выделены следующие составляющие компоненты образцов: скандий (Sc), хром (Cr), цинк (Zn), селен (Se), бром (Br), серебро (Ag), кадмий (Cd), барий (Ba), ртуть (Hg), сурьма (Sb), многие из которых являются не только летучими но и токсичными [2]. Экспериментальные данные представлены в таблице 3.

В результате химического анализа было проведено по два измерения каждого элемента для образцов Бахчисарайского комбината и по три для образцов пыли Балаклавского рудоуправления. При обработке данных, в первую очередь, были проверены выборки на аномальность отдельных измерений и вследствие чего исключены грубые погрешности измерений. Для этого были определены средние квадратические отклонения и средние арифметические значения каждой выборки [3].

Затем, с целью объединения двух групп измерений, по каждому из элементов выполнена проверка на равноточность измерений (4).

$$t_{1-2} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}}. \quad (4)$$

В результате чего определено, что данные группы измерений являются неравноточными (неравнорассеянными) и поэтому дальнейшая обработка производилась для неравноточных измерений. Для чего определялись среднее взвешенное (5).

$$\bar{x}_0 = \sum_{j=1}^l \alpha_j \bar{x}_j / \sum_{j=1}^l \alpha_j, \quad (5)$$

где α_j – вес оценки действительного значения измеряемой величин

$$\alpha_j = \frac{1}{\sigma_{\bar{x}_j}^2} = \frac{1}{\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x}_j)^2}{n}}}; \quad (6)$$

$\bar{x}_j$ – среднее арифметическое значение каждой выборки по каждому элементу.

Далее, учитывая (6) рассчитано среднеквадратическое отклонение среднего взвешанного (7)

$$S_{\bar{x}_0} = \left(\sum_{j=1}^l \alpha_j \right)^{-1/2}. \quad (7)$$

Результаты анализа химического поэлементного состава пылей приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Экспериментальные и расчетные данные

Место отбора проб		Элементы									
		Sc	Cr	Zn	Se	Br	Ag	Cd	Sb	Ba	Hg
Балаклавское рудуправление		0,00020		0,02000	0,00060		0,00020			0,00600	
		0,00020	0,00040	0,02200	0,00070	0,00100	0,00050	0,00200	0,00130	0,01000	0,00020
		0,00030	0,00030	0,02400	0,00080	0,00200	0,00080	0,00300	0,00100	0,01500	0,00030
	$\bar{x}_1$	0,00023	0,00035	0,02200	0,00070	0,00150	0,00050	0,00250	0,00115	0,01033	0,00025
Бахчисарайский цементный комбинат		0,00053	0,00150	0,03400	0,00035	0,02100	0,00250	0,12400	0,04900	0,08200	0,00100
		0,00050	0,00140	0,03140	0,00360	0,02000	0,00160	0,03400	0,11400	0,05000	0,00090
	$\bar{x}_2$	0,00052	0,00145	0,03270	0,00198	0,02050	0,00205	0,07900	0,08150	0,06600	0,00095
Общее среднее арифметическое $\bar{x}$		0,00035	0,00072	0,02628	0,00121	0,00880	0,00112	0,03260	0,03306	0,03260	0,00048
Общее среднее взвешенное $\bar{x}_0$		0,00049	0,00090	0,02855	0,00070	0,01100	0,00085	0,00258	0,00115	0,01313	0,00060
Общее средне-квадратическое отклонение $S_{\bar{x}_0}$		0,00001	0,00004	0,00102	0,00008	0,00035	0,00022	0,00150	0,00015	0,00359	0,00004

Из таблиц 1 – 3 следует, что основными соединениями сырья и цементной пыли являются оксиды кальция, кремния, серы, алюминия. Причём, основу сырья составляет известняк (карбонат кальция

CaCO_3) – примерно 50%. Чем больше известняка в сырье, тем выше вяжущие свойства цемента. Сырьё в своём составе также содержит ряд тяжелых металлов. Их концентрации находятся на уровне кларков.

Выводы

1. Существующие методики анализа химического состава веществ не удовлетворяют в полной мере для анализа пылей, и поэтому они должны быть адаптированы к конкретным условиям технологических процессов и внешней среды.

2. Для лабораторного анализа химического состава цементной пыли приняты: хроматографический метод для оценки соединений и экстракционно-нейтронно-активационный с полупроводниковой спектрометрией для оценки элементного состава, адаптированных к производственным условиям.

3. Поскольку условия образования пылей неоднородны по их происхождению, то обработка данных анализа должна производиться как неравнорассеянных рядов с учетом «веса» каждого наблюдения.

В качестве перспектив дальнейших исследований планируются экспериментальные исследования зависимостей концентраций запылённости воздуха при разной его относительной влажности с целью уточнения нормативной методики расчета вредных веществ в выбросах предприятий.

Библиографический список

1. Рябинин А.И. Методика анализа черноморских вод Севастопольской лаборатории на содержание некоторых тяжелых и других металлов с применением нейтронной активации и полупроводниковой гамма-спектропии / А.И. Рябинин Л.В. Салтыков, Н.А. Коноваленко, Я.И. Лазюк // Проблемы фонового мониторинга: сб. науч. тр. — Л., 1980. — Вып. 17. — С. 168–174.

2. Утилизация минеральных пылей промышленных производств в качестве средств пожаротушения с целью снижения их стоимости и охраны воздушного бассейна: отчет о НИР (промежут.) / Севастопольский приборостроительный ин-т; рук. Севриков В.В.; исполн.: Петин В.А. [и др.]. — Севастополь, 1982. — 68 с. — № ГР 81050597. — Инв. № 02860000107.

3. Рудзит Я.А. Основы метрологии, точность и надежность в приборостроении: Учеб. пособие для студентов приборостроительных специальностей вузов / Я.А. Рудзит, В.Н. Плуталов. — М.: Машиностроение, 1991. — 304 с.

Поступила в редакцию 07.04.2010 г.