

УДК 658.567.1
МРНТИ 34.35.15

**СИНТЕТИЧЕСКИЙ ВОЛЛАСТОНИТ – КАК ИННОВАЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ,
ПЕРЕРАБОТАННЫЙ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ**

**СИНТЕТИКАЛЫҚ ВОЛЛАСТОНИТ – ӨНЕРКӘСІПТІК ҚАЛДЫҚТАРДАН
ӨНДЕЛГЕН ИННОВАЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛ**

**SYNTHETIC VOLLASTONIT – AS THE INNOVATIVE MATERIAL PROCESSED
FROM INDUSTRIAL WASTES**

*Д. ИСЕНОВ, И.Б. ДЖАКУПОВА, Г.Н. ШАРИФКАНОВА, А.Ж. БОЖБАНОВ
D. ISENOV, I.B. DZHAKUPOVA, G.N. SHARIFKANOVA, A.ZH. BOZHBANOV*

(Алматынський технологический университет, Алматы, Қазақстан)
(Алматы технологиялық университеті, Алматы, Қазақстан)
(Almaty Technological University, Almaty, Kazakhstan)
E-mail: www.inkar_18@mail.ru

В данной статье рассматриваются актуальные проблемы экологии, связанные с взаимодействием фосфорного предприятия с окружающей средой, с распространением раство-

римых соединений фосфора, образованием значительного количества отходов и вредных выбросов. Практическая значимость исследования - это обеспечение силикатной промышленности и строительной индустрии РК импортзамещающим наполнителем для повышения эксплуатационных свойств материалов. Научная новизна и сущность заключается в одностадийной термообработке гранулированной шихты на основе силикатных отходов электротермофосфорного производства. Результатами исследования является решение экологических проблем в местах массового накопления техногенных электротермических шлаков фосфорного производства; переработка промышленных отходов с организацией производства инновационного материала – синтетического волластонита.

Бұл мақалада зиянды шығарындылар мен едәуір қалдықтарды түзетін, еритін фосфор қосылыстарының таралуымен фосфор өндіруші кәсіпорынның қоршаған ортамен әсерлесуіне байланысты экологияның өзекті мәселелері қарастырылады. Зерттеудің практикалық маңыздылығы, бұл - материалдардың эксплуатациялық қасиеттерін жоғарылату үшін импортты алмастыруға бағытталған ҚР-ның құрылыс индустриясы мен силикаттық өнеркәсібін қамтамасыз ету болып табылады. Жұмыстың ғылыми жаңалығы мен мәні – электротермофосфорлық өндірістің силикаттық қалдықтары негізінде түйіріштелген шихталарды бірсатылы термоөңдеуден өткізу. Зерттеу нәтижесінде фосфор өндірісіндегі техногенді электротермиялық шлактардың көп жинақталу орындарында экологиялық проблемаларды шешу; инновациялық материал- синтетикалық волластонит өндіру мекемелерінде өнеркәсіп қалдықтарын қайта өңдеу қажет.

In this article the current problems of ecology connected to interaction of the phosphoric enterprise with the environment with distribution of soluble compounds of phosphorum, formation of the significant amount of waste and harmful bursts are considered. The practical significance of a research is a support of the silicate industry and the construction industry of RK with import-substituting filler for increase in operational properties of materials. The scientific novelty and an entity consists in single-stage heat treatment of the granulated furnace charge on the basis of silicate waste of electrothermophosphoric production. Results of a research is the solution of environmental problems in places of mass accumulation of technogenic electro-thermal slags of phosphoric production; processing of industrial wastes with the organization of production of innovative material – the synthetic wollastonit.

Ключевые слова: экология, волластонит, синтетический, отходы фосфорного производства, асбест.

Негізгі сөздер: экология, волластонит, синтетикалық, фосфор өндірісінің қалдықтары, асбест.

Key words: the ecology, wollastonit, synthetic, waste of phosphoric production, asbestos.

Введение

Современная промышленность закладывает материальную основу человеческой жизни. Большая часть основных потребностей человека может быть удовлетворена посредством товаров и услуг, предоставляемых промышленностью.

Воздействие промышленности на окружающую среду зависит от характера ее территориальной локализации, объемов потребления сырья, материалов и энергии, от возможности утилизации отходов и степени завершенности энергопроизводственных циклов. В

результате производственной деятельности предприятий Республики Казахстан по выпуску фосфора и фосфорсодержащих веществ в отвалах предприятий накопились техногенные отходы в объеме свыше 60 млн. тонн, из них только электротермофосфорного шлака за эти годы накоплено более 7 млн. тонн.

Данная работа направлена на переработку промышленных отходов с организацией производства инновационного материала – синтетического волластонита, предусматривающей решение экологических проблем.

Волластонит – это природный силикат кальция с молекулярной формулой CaSiO_3 . Цвет волластонита белый с сероватым или буроватым оттенком. Минерал отличается химической чистотой, содержит незначительное количество примесей в виде оксидов марганца, железа и титана. Волластонит не растворяется в воде и органических растворителях, но реагирует с соляной кислотой. Минерал был назван в честь английского химика Уильяма Волластона (1766—1828). Волластонит не получил широкого промышленного распространения вплоть до 50-х годов XX века, когда во время послевоенного строительного бума, он начал использоваться для производства красок, грунтовок, шпатлевок и керамики [1]. Волластонит образуется при контактовом и глубинном региональном метаморфизме известняков. Чаще всего встречается на контакте известняков с магматическими породами, где образует значительные скопления.

Волластонит относится к силикатам кальция, благодаря определенно упорядоченной кристаллической решетке, обладает целым рядом ценных свойств, главным из которых является повышенная армирующая способность. Существенным преимуществом является отсутствие у него вредных воздействий на организм человека. Так, небольшие его добавки (5-20%) увеличивают прочность различных материалов на два порядка, снижают технологическое время и температуру термообработки, увеличивают жаростойкость, химическую стойкость и износостойкость изделий, улучшают электроизолирующие и диэлектрические характеристики [2-5].

Ожидается, что синтетический волластонит, производимый по предлагаемой технологии, в силу фазовой однородности и определенной микроструктуры позволит повысить параметры качества конечного продукта (цемент, пластмасса, резина, керамика, стекло, радиоизоляционные материалы, электротехнические изделия, лакокрасочные продукция и др.) и откроет новые возможности в инновационном материаловедении.

В странах, не располагающих личными запасами природного волластонита, или в странах, где имеющиеся запасы не освоены в промышленных масштабах, потребности в этом наполнителе удовлетворяются путем производства синтетического волластонита. Это в существенной мере активизировало

поиск новых технологических решений, в том числе и в Казахстане, в частности применения дешевого сырья при синтезе волластонита и снижения температуры обжига. Характеристики синтетического волластонита почти не отличаются от характеристик природного волластонита.

Целевой продукт может поставляться в виде гранул (диаметром 5-25 мм).

Объекты и методы исследований

Объектами исследования являются фосфорный шлак, отходы фосфорной промышленности, образующиеся при электротермическом получении желтого фосфора.

В данной работе представлена высокоэффективная технология по производству синтетического волластонита методом твердофазного синтеза и определены оптимальные параметры производства.

Для достижения данной цели был проведен ряд экспериментальных работ, направленных на повышение белизны получаемого волластонитового продукта. В результате проведенных исследований сделаны корректирующие изменения в технологии получения синтетического волластонита, в частности в технологии получения волластонита, включающей термообработку смеси из CaO-содержащего компонента – электротермические шлаки фосфорного производства, в качестве SiO_2 -содержащего компонента кварцевый песок в присутствии отбеливающего компонента, в состав отбеливающего компонента добавлен дополнительно оксид цинка, то есть в технологии в качестве отбеливающего компонента вместо сульфата натрия будет использована смесь оксида цинка и сульфата натрия в соотношении ZnO/SiO_2 .

Оксид цинка использован для нейтрализации окрашивающего действия оксидов и сульфатов железа.

Результаты и их обсуждение

Технология получения синтетического волластонита предусматривает использование следующих материалов и химических реагентов: электротермофосфорный шлак; кремнеземистая добавка (кварцевый песок); оксид цинка (ZnO) и сульфат натрия, Na_2SO_4 , как в лабораторных, так и в пилотных (укрупненных) условиях.

1) Гранулированный электротермофосфорный шлак - кальцийсиликатный отход от возгонки фосфора при электротермической

переработке фосфоритов Каратау (Ново-Джамбулский фосфорный завод - г. Тараз).

В настоящее время пополнение многолетних запасов электротермофосфорных шлаков на действующем НДФЗ составляет 700 тыс. тонн/год, а в отвалах ШПО «Фосфор» находится около 3,8 млн. тонн шлака.

Гранулированные электротермические шлаки фосфорного производства водного охлаждения имеют следующий химический состав, масс. %: CaO = 47,98-48,21; SiO₂ = 40-41,36; Al₂O₃ = 1,22-2,88; MgO = 3,66-4,31; Fe₂O₃ = 0,14-0,30; SO₃ = 0,4-0,97; P₂O₅ = 1,25-1,5; F = 2,02-2,8; C = 1-2. Размер гранул от 0,14 до 5 мм. Цвет светло-серый. Твердость по шкале Мооса - 3,5-4.

Резкое охлаждение шлакового расплава в процессе водной грануляции обуславливает в основном его стекловидное строение. Содержание стекловидной фазы составляет 90% кристаллической 10%. Кристаллическая фаза представлена высокотемпературной формой волластонита – псевдоволластонитом α – CaSiO₃ и мелилитом Ca (Al,MgSi)Si₂O₇, а точнее акерманитовой разновидностью последнего.

Возможности применения шлаков электротермического производства фосфора в производстве строительных материалов довольно широкие. Наличие примесей соединений фосфора и фтора, более высокое содержание кремнезема и меньшее глинозема определяют некоторые особенности использования этого вида отходов. Большинство фосфорных шлаков применяется в цементной промышленности. Фосфорный шлак соответствует требованиям, предъявляемым к активным минеральным добавкам искусственного происхождения. Сравнительно низкое содержание Al₂O₃ обуславливает меньшую гидравлическую активность фосфорных шлаков по сравнению с доменными.

В нормальных температурных условиях шлак электротермофосфорного производства не обладает вяжущими свойствами, также незначительна его прочность в условиях пропаривания. Однако фосфорные шлаки хорошо активизируются щелочными возбудителями, в связи с чем их используют в производстве шлакощелочных вяжущих.

2) Кварцевый песок – это природный минерал SiO₂ (двуокись кремния). Минерал почти не содержит никаких примесей, лишь только около 0,5% могут составлять инородные включения. Химически инертен, не выде-

ляет растворимых соединений. Песок кварцевый не образует токсичных соединений в воздушной среде и в сточных водах.

Химический состав кварцевого песка (в мас.%): SiO₂ – 94,2; CaO – 1,6 Al₂O₃ – 0,34; MgO – 0,4; Fe₂O₃ – 0,3; Na₂O – 0,9. Гранулометрический состав: содержание в % зерен размером 1-0,05 мм = 94,3; содержание в % зерен более 1 мкм и менее 0,05 = 5,7. Песок кварцевый необогащенный контролируется путем просева через сито 81 отв./см², остатка на сите не должно быть, влажность не более 5%.

По степени воздействия на организм песок кварцевый относится к веществам 3 класса опасности по ГОСТ 12.1.007-76, пожаро- и взрывобезопасен.

Пыль песка кварцевого обладает фиброгенными свойствами, способна оказывать местное раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей.

Кварцевый песок используется в качестве корректирующего компонента химического состава шлаков.

3) Отбеливающая добавка – оксидцинка (окись цинка) ZnO - бесцветный кристаллический порошок, нерастворимый в воде, желтеющий при нагревании и сублимирующийся при 1800°C. Растворяется в кислотах, щелочах, в растворе аммиака и хлористого аммония. Оксид цинка относится к веществам 2-го класса опасности по ГОСТ 12.1.007-76. Предельно-допустимая концентрация оксида цинка в воздухе рабочей зоны - 0,5 мг/м.

В производстве стеклокристаллических материалов и глазури используется для нейтрализации окрашивающего действия оксидов железа и в качестве инициатора кристаллизации волластонитовой фазы, вследствие близости параметров кристаллических решеток ZnSi β – CaO·SiO₂.

Оксид цинка ядовит. Попадание в организм растворимых солей цинка приводит к расстройству пищеварения, раздражению слизистых оболочек.

4) Отбеливающая добавка – сульфат натрия, Na₂SO₄ - натриевая соль серной кислоты. Сульфат натрия комбината «Аралсульфат» Кызылординской области. ГОСТ 1363-65 Технический сульфат натрия. Состав технического сульфата натрия, масс. %: Na₂SO₄ – 97; CaO – 0,3; SiO₂ – 0,1; Al₂O₃ – 0,2; MgO – 0,2; Fe₂O₃ – 0,01. Состав природного сульфата натрия, масс. %: Na₂SO₄ – 86; CaSO₄ – 7; NaCl

– 4; $MgSO_4$ – 3. ГОСТ 6318-68 Природный сульфат натрия.

5) Вода для грануляции шлаковых шихт: ГОСТ 2874-82 Вода питьевая; ГОСТ 23732-79 Вода для бетонов и растворов.

Исходными данными были следующие постоянные составляющие: компонентный состав шихты предложенной технологии получения синтетического волластонита, включающий:

- гранулированный электротермофосфорный шлак (кальцийсодержащий компонент) – 80-90%;

- кварцевый песок – 10-20%;

- отбеливающая добавка (оксид цинка или сульфат натрия) – 5-10%.

Технологическая схема пилотного производства синтетического волластонита изображена на рисунке 1. Описание стадий технологии представлено ниже.

Со склада сырьевые компоненты (шлак, песок и сырьевые гранулы) поступают на сушку в печь трубчатую вращающуюся. Температура сушки 200-300°C.

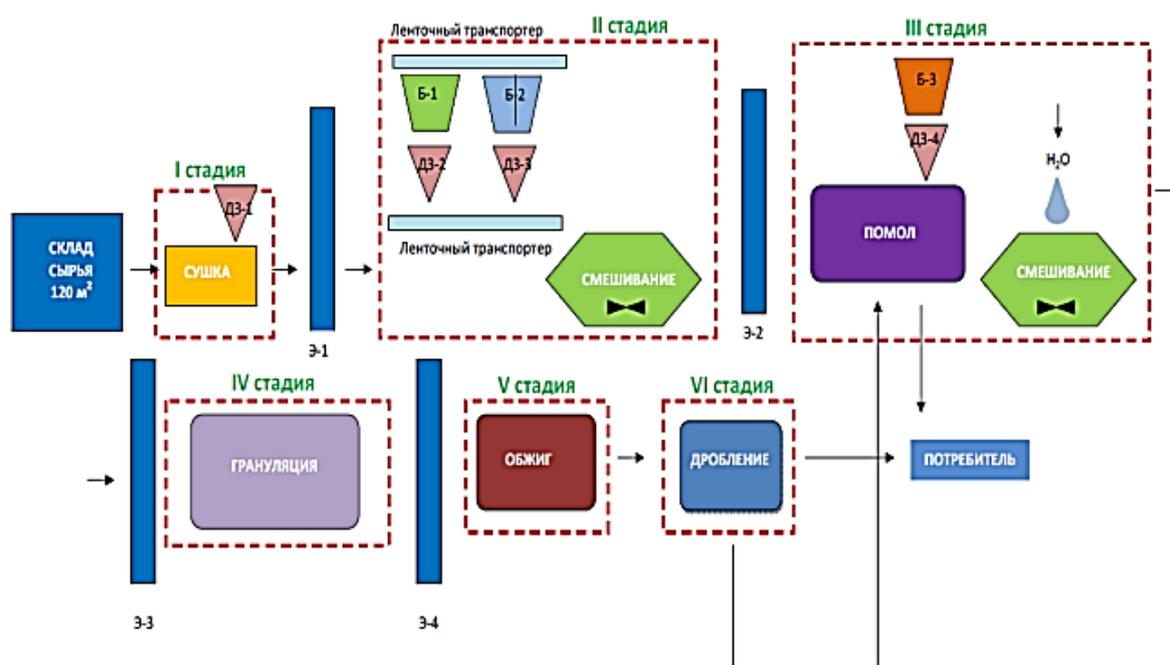


Рисунок 1 – Технологическая схема пилотного производства синтетического волластонита

После сушки сырьевые компоненты поступают на дозировочный участок, включающий элеватор цепной для подъема высушенных компонентов (шлака или песка) и подачи на транспортную ленту для загрузки в бункера; бункер высушенного шлака, бункер высушенного песка и бункер отбеливающей добавки. Бункера оснащены весовыми дозаторами для подачи отвешенных компонентов на сборный ленточный транспортер (над бункерами) или в весовую подвижную тележку (под бункерами).

Со сборного транспортера отвешанные компоненты поступают в вихревой смеситель компонентов (перемешивание 10-15 мин). Объем смесителя компонентов на 100-200 кг.

Помол смеси компонентов. Перемешанная смесь компонентов ковшовым ленточным элеватором (или ленточным наклонным транспортером) подается в бункер помолной установки, в качестве которой используется эллиптическая мельница. Тонина помола - до размера частиц 3-20 мкм.

Подготовка (формование) сырьевых гранул (грануляция). Молотая сырьевая смесь от эллиптической мельницы направляется в бункер сырьевой шихты, откуда дозатором (шнековым) подается на мокрую грануляцию в гранулятор формования. Гранулы (окатыши) досушиваются в естественных условиях (25-40°C) в течение 2-х суток для набора необходимой прочности или подсушиваются в

печи трубчатой вращающейся складского помещения компонентов.

Обжиг сырьевых гранул на волластонит. Сырьевые гранулы после подсушки подаются на обжиг (1050°C) во вращающуюся печь $\text{Ø}1,5\text{ м}$, $L=20\text{ м}$.

Продукция после обжига при 1050°C (45-60 мин.) представляет собой достаточно прочные спекшиеся гранулы (твердость по шкале Мооса 5-7, диаметром 7-10 мм) волластонитового состава и может быть реализована потребителю, у которого имеется помолная установка по измельчению до требуемого грансостава или тонины помола.

Помол обожженных гранул волластонита осуществляется в той же эллиптической мельнице. При этом требуется предварительное дробление гранулированного продукта обжига на молотковой дробилке до частиц размером до 3-5 мм.

Продукт обжига отправляется на склад готовой продукции в мешках как в виде обожженных гранул волластонитового состава, так и в молотом виде (до тонины помола требуемой заказчиком) для отпуска потребителям.

Экологические аспекты технологии получения синтетического волластонита на основе силикатного отхода – электротермофосфорного шлака и корректирующих добавок были изучены и рассмотрены на основании оценки воздействия на окружающую среду.

Оценка воздействия на окружающую среду действующим предприятием производится в соответствии со ст. 36 Экологического Кодекса РК №212 от 27.01.2007 г. (с изменениями и дополнениями на 25.04.2016 г.) [6].

Расчет приземных концентраций на существующее положение выполняется на программном комплексе «ЭРА 2.0» (г. Новосибирск).

По значимости и полноте оценки воздействия на окружающую среду согласно ст. 40 Экологического кодекса РК производство относится к 4 категории опасности. Класс санитарной опасности по СанПиН №237от 20 марта 2015 года – V, СЗЗ - 50 м. Анализ результатов расчетов на существующее положение показывает, что на границе СЗЗ максимальная концентрация по всем веществам не превышает 1 ПДК.

Заключение

В работе рассмотрены механизмы образования природного и синтетического волластонита. В качестве исходного сырья для его производства используется электротермофосфорный шлак, являющийся отходом фосфорной промышленности, который проходит специальную обработку. Разработана высокоэффективная технология по производству синтетического волластонита методом твердофазного синтеза и определены оптимальные технологические условия: исходные компоненты - гранулированный шлак НДФЗ, кварцевый песок; отбеливающие добавки Na_2SO_4 и (или) ZnO – технические: температура обжига – 1050°C , время выдержки при конечной температуре – 20-60 минут. Изучены экологические аспекты: по значимости и полноте оценки воздействия на окружающую среду согласно ст. 40 Экологического кодекса РК производство относится к 4 категории опасности. Класс санитарной опасности по СанПиН №237от 20 марта 2015 года – V, СЗЗ - 50 м. Анализ результатов расчетов на существующее положение показывает, что на границе СЗЗ максимальная концентрация по всем веществам не превышает 1 ПДК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бейсеев О.Б., Бейсеев А.О., Шакирова Г.С. Новые и нетрадиционные виды природных минеральных наполнителей Казахстана и перспективы их использования для создания композиционных материалов многоцелевого назначения // Наука и инновации. - 2005. - № 1. - С. 116-123.
2. Ужкенов Б.С. и др. Свойства, потребление и производство основных видов минерального сырья. Кокшетау: Информ. – налит. центр геолог., эколог.и природ. ресурсов РК, 2003. - 252 с.
3. Волластонит (уникальное минеральное сырьё многоцелевого назначения) / В.А. Тюльнин, В.Р. Ткач, В.И. Эйрих, Н.П. Стародубцев. М.: Руда и металлы, 2003. - 142 с.
4. Бишимбаев В.К., Жекеев М.К., Дмитриевский Б.А., Жекеев Р.М. Экологические аспекты электротермической переработки фосфатов // Химическая технология. - 2011. - № 5. - С. 307-313.
5. Обзор рынка волластонита в СНГ. ИнфоМайн, Москва, 2008. [Электронный ресурс]. Режим доступа/ URL: <http://www.docplayer.ru/28256465-Obzor-rynka-vollastonita-v-sng.html> (дата обращения 17.01.2018).
6. Экологический Кодекс РК с изменениями и дополнениями на 25.04.2016 г. – Алматы: Изд-во: LEM, 2017. - 244 с.