

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ АГЛОПОРИТА ИЗ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОТХОДОВ УЗБЕКИСТАНА

Нимчик Алексей Григорьевич

*канд. хим. наук, докторант, Институт общей и неорганической химии
Академии Наук Республики Узбекистан, лаборатория Химия силикатов,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: Nimchik64@mail.ru*

Усманов Хикматулла Лутфулаевич

*канд. техн. наук, ст. науч. сотр., Институт общей и неорганической химии
Академии Наук Республики Узбекистан, лаборатория Химия силикатов,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: xikmatulusmanov49@mail.ru*

Кадирова Зулейха Раимовна

*д-р. хим. наук, профессор, Институт общей и неорганической химии
Академии Наук Республики Узбекистан, лаборатория Химия силикатов,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: kad.zulayho@mail.ru*

PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF AGLOPORITE FROM INDUSTRIAL WASTE IN UZBEKISTAN

Alexey Nimchik

*Cand. Chem. sciences, doctoral candidate, Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Laboratory of Silicate Chemistry,
Uzbekistan, Tashkent*

Hikmatulla Usmanov

*Cand. tech. sciences, p. n c, Institute of General and Inorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Laboratory of Silicate Chemistry,
Uzbekistan, Tashkent*

Zuleikha Kadirova

*dr. Chem. sciences, professor, Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Laboratory of Silicate Chemistry,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Установлена возможность получения качественного пористого материала-аглопорита с высокими физико-механическими свойствами на основе местного глинистого сырья и техногенных отходов промышленности Ташкентского промышленного региона. Изучено влияние хлоридного обжига, компонентами которого являются отходы промышленности фосфогипс и щелочной отход содового производства на механизм и кинетику минералообразования при агломерации аглопоритового щебня. Установлено что используемые отходы - минерализаторы ускоряют процесс стеклообразования при хлоридном обжиге, снижая температуру агломерации и вспучивания на 50-80 °С, при получении прочного пористого материала. Выявлены закономерности влияния физико-химических особенностей, используемых глинистых материалов и отходов флотации Алмалыкского горно-металлургического комбината на механизм минерало и порообразования при агломерации аглопорита.

ABSTRACT

The possibility of obtaining high-quality porous agloporite material with high physical and mechanical properties based on local clay raw materials and industrial waste from the Tashkent industrial region has been established. The effect of chloride roasting, whose components are phosphogypsum industry waste and alkaline soda waste, on the mechanism and kinetics of mineral formation during agglomeration of agloporite gravel, is studied. It was established that the used waste - mineralizers accelerate the process of glass formation during chloride firing, reducing the temperature of agglomeration and pressing by 50-80 °C, while obtaining a durable porous material. The regularities of the in-

fluence of physicochemical features, used clay materials and flotation waste of the Almalyk mining and smelting complex on the mechanism of mineral and pore formation during agglomerate agglomeration are revealed.

Ключевые слова: аглопорит, физико-химические свойства, механизм, кинетика, вспучивание, хлоридный обжиг.

Keywords: agloporite, physicochemical properties, mechanism, kinetics, expansion, chloride firing.

Введение

Во время обогащения металлургических руд образуется огромное количество отходов. Ни один вид промышленной деятельности человека не влияет так широко и разрушительно на окружающую среду как горное производство. В сфере его непосредственного влияния находятся водный и воздушный бассейны, земная поверхность, недра, фауна и флора – все элементы окружающей природной среды. С другой стороны, в процессе добычи и переработки полезных ископаемых образуется значительное количество разных отходов непосредственного производства, которые часто значительно превышают массу товарной продукции. Поэтому их комплексное использование является не только основой безотходного производства, но служит радикальным средством снижения техногенной нагрузки на естественную среду и важным источником экономии труда и природных ресурсов.

Экономическое значение проблемы использования вторичных материальных ресурсов состоит в том, что правильное ее решение позволяет: увеличить виды сырья, уменьшить использование природных сырьевых материалов; предупредить потери большого количества земельных угодий, в том числе важных для сельскохозяйственного производства, которые заняты отвалами под отходы и попутные продукты; избежать больших затрат на создание складов, хранилищ, отвалов; повысить технико-экономические показатели отраслей промышленности.

Применение отходов и попутных продуктов в промышленности строительных материалов, дает большой экономический эффект благодаря снижению себестоимости продукции, затрат топлива, электроэнергии и капитальных затрат. Сырьевые материалы или компоненты, которые изготавливают из отходов, более дешевые относительно сырьевых материалов, которые изготавливаются специально из природных. Текущие капиталовложения при использовании некоторых видов отходов снижаются на (30–50 %). Кроме того, следует помнить, что известные запасы природных сырьевых материалов все более истощаются и отдаляются от промышленных регионов.

В настоящее время вопросам энергосбережения уделяется большое внимание. Одним из таких направлений является использование строительных материалов с теплоизоляционными свойствами. Для изготовления легких бетонов и теплосыпков в качестве теплоизоляционного материала широко используется аглопорит.

Аглопоритом называют пористый зернистый материал ячеистого строения полученный вспучи-

ванием глинистых пород при их обжиге. В обжигаемом глинистом материале в разных температурных интервалах протекают сложные физико-химические процессы: дегидратация, выгорание органических примесей, взаимодействие между компонентами глины, окислительно-восстановительные реакции и другие, что обуславливает газовыделение, образование расплава, размягчение материала. При быстром обжиге температурные интервалы сближаются сдвигаясь в область высоких температур, что дает возможность совместить процесс газообразования с размягчением материала и достижения им определенной вязкости, при которой происходит вспучивание глины. При этом важно, чтобы к моменту интенсивного газовыделения произошло спекание поверхностного слоя гранул с образованием закрытых пор. В противном случае газы легко удаляются через слой материала, не вспучивая его.

По степени вспучивания различают слабо-, средне-, и хорошо вспучивающиеся глинистые породы с коэффициентом вспучивания соответственно не менее 2,5, или от 2,5 до 4,5 и выше.

Существование различных мнений о причинах вспучивания и порообразования в глинистом сырье при его высокотемпературной термической обработке для получения аглопорита и противоречивость некоторых из этих мнений свидетельствуют о недостаточной изученности основных физико-химических факторов вспучивания и порообразования (1-4).

В данной работе изучена возможность получения теплоизоляционного материала - аглопорита на основе использования техногенных продуктов, путем утилизации различных отходов промышленности, а также вскрышных глинистых пород и изучения влияния их физико-химических свойств на механизм и закономерности образования пористого аглопорита.

С этой целью были рассмотрены глинистые материалы и отходы флотации Ташкентского промышленного региона в качестве сырьевых компонентов при производстве аглопорита.

Методы исследования и применяемые материалы

По результатам предварительных исследований было установлено, что наиболее доступными и подходящими материалами для этих целей являются вскрышные глинистые породы Ахангаранского месторождения- лессы и серый небогащенный каолин Ангренского угольного бассейна, а в качестве основного алюмосиликатного компонента хвосты флотации свинцово и меднообогатительных фабрик Алмалыкского горнометаллургического комбината (5,6). В качестве минерализаторов процессов агло-

мерации и вспучивания, и в качестве хлоринатора остаточных металлов содержащихся в хвостах применены твердый щелочной отход содового произ-

водства и фосфогипс- отход производства фосфорной кислоты.

Таблица 1.

Химический состав используемых материалов

Наименование	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Ппп
Флотоотход МОФ	59,32	13,86	9,31	1,16	0	2,31	3,14	6,02	4,18
Флотоотход СОФ	45,7	8,72	7,1	14,59	7,10	2,00	0,98	2,98	8,83
Необогащенный каолин	58,6	18,95	1,87	3,91	0,53	0,12	1,11	0,12	14,72
Лесс	49,29	11,66	4,41	13,97	3,28	1,44	0,80	1,30	13,29
Фосфогипс	10,43	0,420,42	0,15	28,32	-	0,04	0,04	40,51	19,64
Отход ТОСП	1,1	0,4	-	47,1	4,2	-	-	3,8	42,40

Изучение используемых компонентов сырьевых смесей проводились рядом физико-химических методов анализа: рентгенофазовым, петрографическим и инфракрасно – спектроскопическим, минералогическим.

Рентгенофазовый анализ используемых материалов показал различия их химического и минерало-

гического состава, что безусловно указывает на совершенно вариативное влияние на процессы твердофазных превращений происходящих при обжиге, температуру начала образования жидкой фазы и вспучивания аглопорита, на степень вспучивания и ряд других физико-химических процессов происходящих при агломерации силикатных смесей.

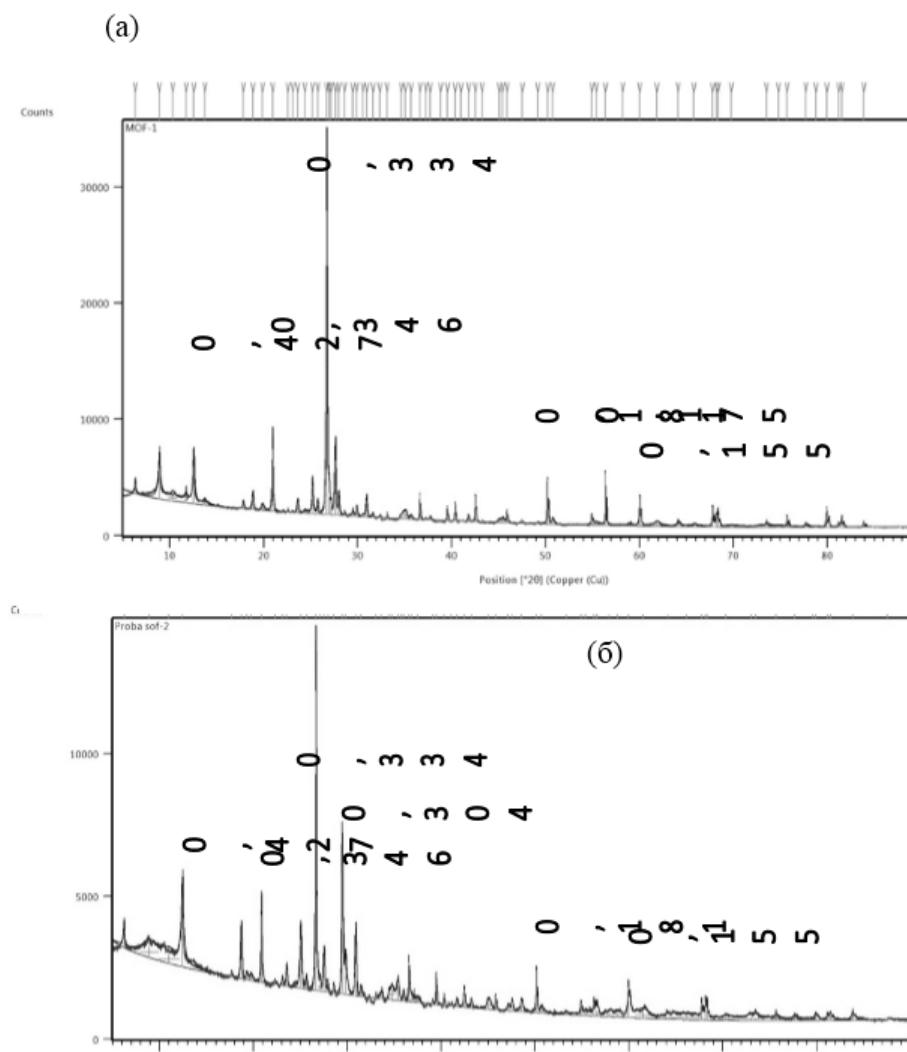


Рисунок 1 Рентгенограммы отходов флотации: а) МОФ-меднообогатительной и б) СОФ-свинцовообогатительной фабрик

Флотоотход меднобогатительной фабрики (МОФ)- темносерого цвета образуется при обогащении медьсодержащей руды, представляет собой алюможелезистое силикатное вещество. Результаты химического анализа проб флотоотхода показали их мало изменяемый химический состав. Пробы характеризуются высоким содержанием оксида кремнезема, достигающим 63 % а его температура плавления 1220-1240⁰ С.

Основными минералами являются кварц (до 40%), полевой шпат (10%), гидрослюда (23%) а также небольшое количество карбонатов кальция и магния. На рентгенограммах обожженного при различных температурах флотоотхода МОФ обнаруживаются характерные максимумы кварца $d=0,3344; 0,181; 0,153$ нм, полевой шпат $d=0,200; 0,166$ нм, гидрослюда $d=0,441; 0,254; 0,148$ нм, гематита $d=0,370; 0,471; 0,499$ нм, геленита $d=0,247; ,284; 0,364$ нм.

Отвальные хвосты свинцовообогажительной фабрики (СОФ) Алмалыкского горнометаллургического комбината образуются при флотационном обогащении свинец-содержащей руды и представляют собой сыпучий, песчаноподобный материал серого цвета, с размером зерен 1-3 мм и влажностью 3-5%. Основными составляющими хвостов являются; оксиды кремния, кальция, алюминия и магния с следующим минералогическим составом: кварц, кальцит, доломит, полевой шпат

Анализ рентгенограмм глини- лесса и каолина показал, что основной кислотный оксид SiO_2 содержится в количестве оптимальном для вспучивания сырьевых смесей при термообжиге 48-58%. Как отмечается в ряде исследований (7-10) глины содержащие кремнезем в количестве превышающем 65%, в большинстве случаев непригодны для производства аглопорита и керамзита. По мере увеличения содержания SiO_2 и уменьшения содержания Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O K_2O вспучиваемость глинистых пород уменьшается. Особенностью химического состава исследуемых глин является небольшое содержание оксида железа – до 5%. Гранулометрический состав глин данных месторождений схожи и характеризуются небольшим содержанием крупных частиц (1-0,005мм), высоким содержанием пылеватых частиц (0,05-0,005мм) и невысоким содержанием тонких фракций. В то же время гранулометрический состав хвостов флотации отличается по размеру частиц от используемых природных глин. На степень вспучивания большое влияние оказывают все оксиды содержащиеся в глинах и хвостах флотации, так оптимальное содержание должно быть по некоторым исследованиям в пределах 17-22%, по мере уменьшения содержания глинозема вспучиваемость глин резко снижается. Также в ра-

ботах (7,8) установлено , что по мере снижения способности к вспучиванию в глинисты х материалах заметно уменьшается содержание MgO введение которого в составе щелочного отхода содового производства вызывает как показано дальше их вспучивание при хлористом обжиге. Кроме того известно, что увеличение в составе содержания CaO выше 3-4% , резко ухудшает спекание гранул при обжиге, а содержание щелочных оксидов калия и натрия выше 3-4% повышает вспучиваемость гранул. Ряд научных данных(9,10) показал зависимость физико-механических показателей аглопорита от физико-химических свойств используемых сырьевых компонентов, когда оптимальный химический и минералогический состав сырьевой смеси позволяет в большой мере снизить температуру образования жидкой фазы и обжига и повысить порообразование и прочностные характеристики. Резюмируя сказанное следует отметить возможность использования предлагаемых пород и отходов в качестве сырья для получения аглопорита.

Экспериментальная часть

Сырьевые материалы сначала высушивались и размалывались в лабораторной шаровой мельнице до удельной поверхности 1300-1500 г/см². Затем компоненты отвешивались в нужных количествах и насухо перемешивались. После чего в сухую смесь добавлялась вода. Из полученной смеси изготавливались гранулы 10-15 мм.в диаметре . и обжигались в электрической муфельной печи с силовыми нагревателями до температур (1000, 1100, 1200)⁰С. Физико-химическими исследованиями установлено , что сырьевые смеси с флотоотходом МОФ обладают более высокой способностью к вспучиванию по сравнению с смесями на основе флотоотхода СОФ, в то же время из глинистых материалов каолин Ангренского месторождения также предпочтителен в сравнении с лесом Ахангаранского месторождения по своим химическим и минералогическим характеристикам. Определялась температура начала образования стеклофазы и завершения агломерации сырьевых смесей на основе флотационных отходов МОФ и СОФ с добавкой в качестве вспучиваемого материала леса и каолиновой глины , без минерализаторов и с их участием в результате которых были установлены закономерности влияния физико-химических свойств компонентов на процесс агломерации. Показано что температура начала вспучивания аглопорита, да и сам этот процесс находится в прямой зависимости от химического и минералогического состава исходных компонентов, так необогащенный каолин существенно повышает вспучиваемость аглопорита. Поэтому дальнейшие исследования проводились в смесях с необогащенным каолином таблица 2.

Таблица 2.

Составы исследуемых сырьевых смесей для аглопорита

Сырьевая смесь №	Каолин	Хвосты МОФ	Хвосты СОФ	Уголь	ЩОСП	Фосфогипс
1	10,0	85,0	-	5,0	15,0	20,0
2	15,0	80,0	-	6,0	20,0	30,0
3	20,0	73,0		7,0	30,0	30,0
4	10,0		85,0	5,0	15,0	20,0
5	15,0	-	80,0	6,0	20,0	30,0
6	20,0	-	73,0	7,0	30,0	30,0

Хлоридный обжиг сырьевых смесей проводился в температурном интервале 1000-1200 °С, с добавкой от 10 до 30% фосфогипса и щелочного отхода, в виде гранул 10-15мм помещенных в корундовые тигли. В ходе проведенных экспериментов установ-

лено что, при сульфохлористом обжиге происходит снижение температуры появления стеклофазы и завершение агломерации на 50-100 °С, при этом полученный материал обладает ярко выраженной пористостью.

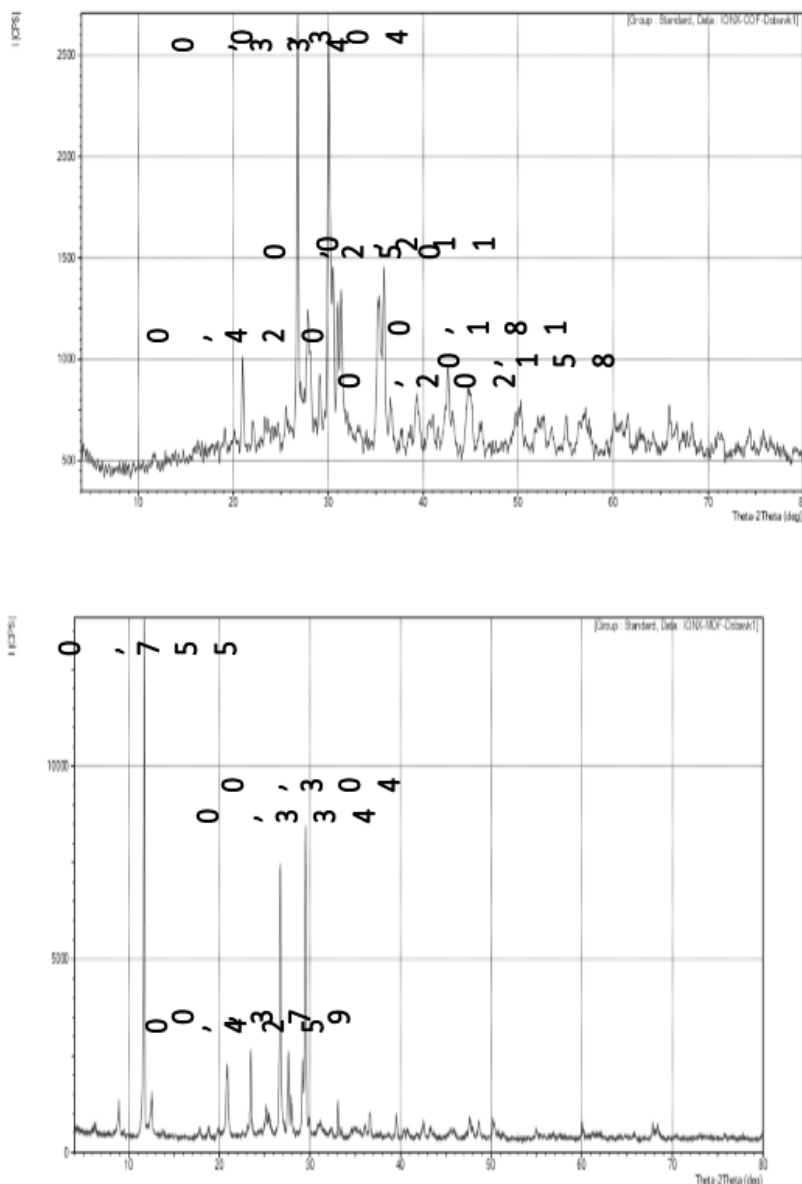


Рисунок 2. Рентгенограммы полученных аглопоритов а) на основе флотоотхода СОФ, б) на основе флотоотхода МОФ с сульфохлористой добавкой 30% щелочного отхода +30% фосфогипса

Рентгенофазовым и петрографическим методами изучено влияние сульфохлористого обжига на механизм и кинетику агломерации аглопоритового щебня и показано, что при температуре 800-900 °С в сырьевых смесях происходит разложение исходных минералов- полевых шпатов с $d=0,200; 0,166$ нм, гидрослюд с $d=0,441; 0,254; 0,148$ нм, CaCO_3 с $d=0,303; 0,191; 0,187$ нм с образованием новых минеральных фаз в смесях с хвостами МОФ при $T_{\text{обж}}=950-1100^\circ\text{C}$ муллита с $d=0,211; 0,220; 0,339$ нм, геленита с $d=0,285; 0,243$ нм, алюмината кальция с $d=0,297; 0,252$ нм, в аглопорите с хвостами СОФ дополнительно оккерманита с $d=252$ нм, волластонита с $d=0,329$ нм (рис.2).

При медленном охлаждении синтезированного аглопорита завершаются процессы кристаллизации

гематита и магнетита, а также α -кристобалита. Оплавленные зерна кварца, сохранившиеся в виде α -кварца, переходят при 575°C в β -кварц. В остывшем аглопорите содержится до 48—50% стекла. Кристаллическими фазами полученных аглопоритов, отождествленными на фотографиях поляризационного микроскопа (рисунк 3) являются кварц, кристобалит, в небольшом количестве муллит, гематит и некоторые другие минералы. Петрограммы аглопорита на основе хвостов СОФ имеют кристаллы различной формы с небольшим количеством стеклофазы, а кристаллы геленита и алюмината кальция размером 10-15 мкм окружены большим, до 25% количеством стеклофазы. Количество стеклофазы в аглопорите на основе флотоотхода МОФ достигает 35-45% от его массы.

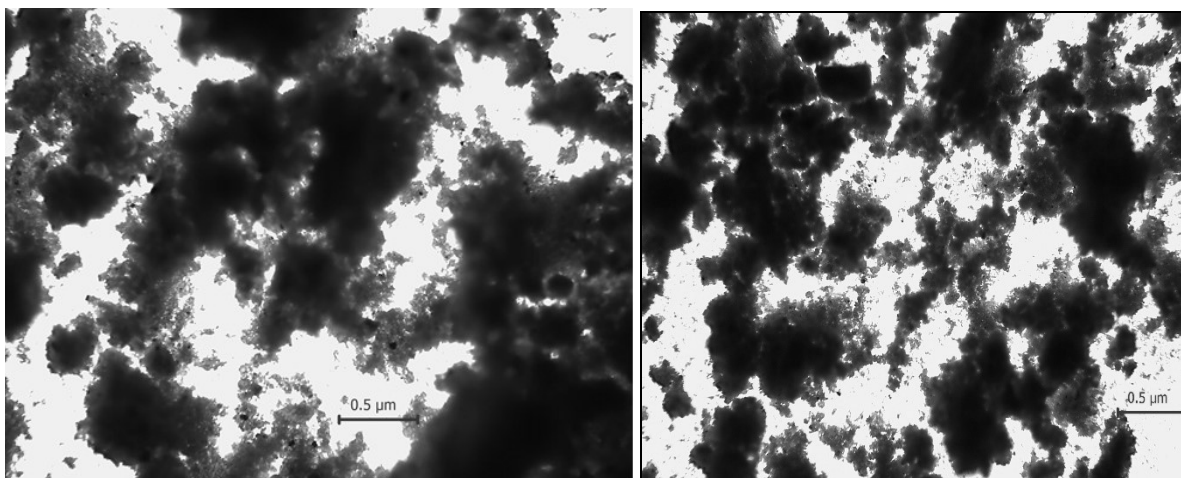


Рисунок 3. Петрографические снимки полученного аглопорита : а) На основе флотоотхода МОФ, б) На основе флотоотхода СОФ, увеличения 40х.

При определении температурного интервала спекания и вспучивания для смесей необогащенного каолина с флотоотходом меднообогатительной фабрики лучшие результаты получены для образцов из Ангренского необогащенного каолина с добавкой в различных количествах щелочного отхода содового производства и фосфогипса, температура агломерации смеси без сульфохлористой добавки завершается при $T_{\text{обж}} 1160-1190^\circ\text{C}$ а с добавкой 30% щелочного отхода и 30% фосфогипса происходит снижение $T_{\text{обж}}$ до $1100-1140^\circ\text{C}$, а коэффициент вспучивания аглопорита увеличивается от 2,5 до 3,5 (таблица 3). Коэффициент вспучивания глинистого сырья без добавок и с добавками определяют как отношение объема вспученной гранулы к объему гранулы полуфабриката. Объем каждого зерна полуфабриката камнеподобного сырья, керамзитовых щебня и гравия определяют по ГОСТ 9758 и рассчитывают

по формуле $V = (\pi D^2 / 4) h$. Коэффициент вспучивания глинистого сырья определяют по формуле

$$K_{\text{всп}} = \frac{\sum_1^n V_2}{\sum_1^n V_1}$$

где $\sum_1^n V_1$ - сумма объемов гранул (зерен) полуфабриката, поступающих на вспучивание, см³ ;

$\sum_1^n V_2$ - сумма объемов вспученных гранул керамзитового гравия и керамзитового щебня, см³.

Таблица 3.

Температура вспучивания оптимальных составов

Составы №	Состав компонентов в %						Т°С	Коэф-Т°, вспучивания
	Каолин	отход МОФ	Отход СОФ	Уголь	ЩОСП	Фосфо-гипс		
1	10	85,0	-	5,0	20,0	20,0	1130	2,9
2	15	80,0	-	7,0	30,0	30,0	1110	3,6
3	20	75,0	-	6,0	20,0	30,0	1120	3,2
4	10	-	85,0	5,0	20,0	20,0	1150	2,7
5	15	-	80,0	7,0	30,0	30,0	1140	3,1
6	20	-	75,0	6,0	20,0	30,0	1145	3,0

Предположительно на основе проведенных физико-химических исследований, механизм реакций при синтезе аглопорита с флотоотходами МОФ и СОФ протекает по следующей схеме, при температуре 900-1000 °С происходит дегидратация глинистых минералов и гидроокиси железа и кристаллизация гематита и геленита. При этих температурах в материале происходят процессы, наиболее важные для формирования структуры аглопорита.

Внутри слоя при недостатке кислорода – среда восстановительная, поэтому железистые оксиды восстанавливаются до FeO, что способствует интенсивному образованию жидкой фазы, кроме того плавнем снижающим температуру образования жидкой фазы служит сульфохлористая добавка, в результате чего происходит снижение температуры завершения агломерации на 50-80 °С. Происходит спекание внутри гранул и на их контактах. Сыпучий слой превращается в спекшийся, но пористый из-за просасывания газов. Глинистые и слюдяные примеси частично вспучиваются, обуславливая образование в материале некоторой доли закрытых пор.

Выводы В результате проведенных исследований установлена возможность получения качественного пористого материала- аглопорита с высокими физико-механическими свойствами на основе местного глинистого сырья и техногенных отходов промышленности Ташкентского промышленного региона. Изучено влияние хлоридного обжига в качестве компонентов которого применены отходы промыш-

ленности фосфогипс и щелочной отход содового производства на механизм и кинетику минералообразования при агломерации аглопоритового щебня. Установлено что используемые минерализаторы ускоряют процесс стеклообразования при сульфохлористом обжиге, снижая температуру агломерации на 50-80 °С получая прочный пористый материал. Выявлены закономерности влияния физико-химических особенностей используемых глинистых материалов и хвостов флотации Алмалыкского горнометаллургического комбината на механизм минералообразования при сульфохлористом обжиге. В результате экспериментов выявлены материалы которые отвечают требованиям по химическому и минералогическому составу для получения аглопорита с такими свойствами, как высокая степень порообразования, прочности и низкой температуре агломерации. Сырьевые смеси небогатого каолина и отход флотации меднообогатительной фабрики (МОФ) с комплексным использованием в качестве минерализатора процесса агломерации фосфогипса и щелочного отхода содового производства, которые как установлено комплексом физико-химических методов положительно влияют на кинетику агломерации и порообразования аглопоритового щебня.

Установлено, что сырьевые смеси на основе флотоотхода МОФ обладают более высокой способностью к вспучиванию по сравнению с смесями на основе флотоотхода СОФ.

Список литературы:

1. Мизюряев, С.А. Термическая вспучиваемость гидротированных силикатов натрия / С.А. Мизюряев, Н.В. Иванова, А.Н. Мамонов // Материалы 66-й Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР университета за 2008 г. «Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика.» Самара. СГАСУ. -2009. -С. 193-194.
2. Мизюряев, С.А. Регулирование основных характеристик пористого заполнителя на основе РНС / С.А. Мизюряев, Н.В. Иванова, А.Н. Мамонов // Материалы 66-й Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР университета за 2008 г. «Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика.» Самара. СГАСУ. -2009. -С. 197.
3. Денисов, Д.Ю. Пат. 2362749 Российская Федерация, МПК С04В 14/24. Композиция для производства пористого заполнителя. / Д.Ю. Денисов, И.В. Ковков, В.З. Абдрахимов, Л.В. Журавль; заявитель и патентообладатель Самарский государственный университет; заявл. 03.12.2007. опубл. 27.07.2009. Бюл. - 2009. №21.
4. Мизюряев, С.А. Структура теплоизоляционных материалов / С.А. Мизюряев, А.Н. Мамонов // Материалы 66-й Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР университета за 2008 г. «Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика.» Самара. СГАСУ. -2009. -С. 205-206.

5. Nimchik. A. G, Usmanow. H. L, Kadyrowa. Z. R.. Properties of clinkers and cements, obtained on the basis of flotation of mining processing enterprises. European Science Review. 2018. №9-10, S. 264-268.
6. Нимчик. А. Г, Усманов. Х. Л, Ниязова Ш. М. Утилизация флотоотходов-перспектива улучшения экологии промышленных регионов. “ ФАН, таьлим ва ишлаб чикариш интеграцияси асосида архитектура-курилиш сохасини ривожлантириш муаммолари” мавзусида республика илмий-амалий конференцияси. Нукус.2019. С. 93-95.
7. Онацкий С.П. Производство керамзита. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1987. – 333 с.
8. Торопков Н.Е., Кутугин В.А.Зависимость физико-химических свойств глинистого сырья в технологии керамзитов. Международный научно- исследовательский журнал. 2014, №11(30) Часть 1, Стр. 52-54
9. Абдрахимов, В.З. Изменение фазового состава керамзита из смышляевской глины Самарской области при различных скоростях охлаждения // Строительный вестник Российской инженерной академии. -2009. -Вып. 10. - С. 18-22.
10. Абдрахимов, В.З. Теоретические и технологические аспекты использования техногенного сырья в производстве теплоизоляционных материалов / В.З. Абдрахимов, Д.Ю. Денисов. Самара: Самарская муниципальная академия управления. -2010. -72 с.