

Д. Т. Н. Б. Н. Сатбаев, д. т. н. А. И. Кокетаев, Э. О. Аймбетова (✉),
Н. Т. Шалабаев, А. Б. Сатбаев

Астанинский филиал РГП «Национальный центр
по комплексной переработке минерального сырья
Республики Казахстан», г. Астана, Республика Казахстан

УДК 669.054.8:666.76(574)

ПРИРОДООХРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ: САМОСПЕКАЮЩАЯСЯ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКАЯ ОГНЕУПОРНАЯ МАССА*

Приведены обзор природоохранных технологий комплексной утилизации техногенных отходов металлургической промышленности, а также результаты исследований по получению и определению основных физико-химических свойств нового состава самоспекающейся химически стойкой огнеупорной массы. Основу массы составляют отход производства, представляющий собой шлак электротермического восстановления пятиоксида ниобия — измельченный и очищенный плавленный Al_2O_3 (электрокорунд), и бой периклазохромитовых изделий. Масса обладает высокими химической стойкостью, огнеупорностью, механической прочностью, твердостью, износостойкостью.

Ключевые слова: шлак электротермического восстановления пятиоксида ниобия, бой периклазохромитовых изделий, химически стойкие огнеупоры, отходы металлургического производства.

Цель настоящего исследования — повышение экологической безопасности за счет рационального использования отходов металлургического производства для получения химически стойких композиционных материалов. Проведен мониторинг уровня переработки отходов металлургической промышленности Республики Казахстан, позволивший определить область рационального использования этих отходов для улучшения экологической обстановки в загрязненных ими регионах. Предложена технология получения на основе этих отходов химически стойких высокотемпературных композиционных материалов.

В настоящее время в Республике Казахстан перерабатывается не более 2 % всех накопленных твердых отходов [1]; доля использования отходов в качестве вторичного сырья в России не превышает 11 % [2]. В Китае из накопленных

на отвалах 30 млн т металлургических отходов сталелитейного производства перерабатывается 22 % [3] преимущественно как добавки для цемента и бетона, а также для дорожного строительства. Такие же металлургические шлаки в Бразилии используются в качестве добавок в строительные изделия [4]. Отходы алюминиевой промышленности используются в Испании для получения стеклокристаллических материалов [5].

Отходы металлургического производства должны быть обработаны для удовлетворения все более высоких экологических требований. Экологически опасный потенциал металлургических отходов обычно оценивается при лабораторных испытаниях на выщелачивание. Так, в Румынии для определения токсичности применяют методы выщелачивания, разработанные Агентством США по охране окружающей среды. Химические методы необходимы для сравнения концентраций опасных веществ, присутствующих в металлургических твердых отходах, которые содержат тяжелые металлы и потенциально могут быть опасны для окружающей среды. Утилизация отходов должна выполняться без какого-либо риска для почвы, воздуха, воды, растений и животных, не оказывая негативно воздействия на объекты окружающей среды [6, 7]. Так, металлургические шлаки феррохромового производства весьма опасны для окружающей среды (канцерогенный риск); после

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (16–17 мая 2019 г., Москва).



Э. О. Аймбетова
E-mail: de7482@mail.ru

извлечения остатков хрома их предлагается использовать для дорожного строительства [8].

Интересны также технологии, позволяющие минимизировать потери ценных компонентов еще при первичной плавке рудных концентратов — путем введения различных добавок. Так, в Китае ведутся исследования по переработке и утилизации металлургических шлаков, в частности титан-, медь- и железосодержащих [9, 10]. Для рекультивации почв, загрязненных металлургическим шлаками (особенно с высокой концентрацией тяжелых металлов Pb и Zn в верхнем слое почвы), в северном Китае предлагают применять биоаккумуляционные свойства некоторых видов растений [11]. В России предложены методы переработки твердых железосодержащих отходов и шламов черной металлургии с получением брикетов [12], для утилизации хвостов обогащения полиметаллических руд и глиноземсодержащего шлака от обработки алюминия и его сплавов, а также нефтешламов предложены новые виды кислотоупорных материалов [2, с. 512; 20].

В целом за многолетний период интенсивного развития всех отраслей промышленности Казахстана, в том числе горно-металлургического комплекса, накопилось уже более 26 млрд т твердых отходов производства, ежегодно пополняемых на отвалах еще на 1 млрд т. Большая часть из них (58 %, или 15,1 млрд т) приходится на отходы горнодобывающей и металлургической отраслей, которые рассматриваются как самостоятельная сырьевая база. В цветной металлургии (медная, алюминиевая, свинцово-цинковая, золотодобывающая промышленность) общее количество отходов достигает более 5 млрд т, из них породы попутной добычи и вскрыши — 26 %, хвосты обогащения — 1,6 %. Площадь земель, занимаемая отходами, составляет более 13 тыс. га. Общее количество накопленных отходов в черной металлургии Казахстана (железорудная, хромоворудная и марганцеворудная промышленность) более 6,2 млрд т, из них попутной добычи и вскрыши 92,8 %, обогащения 6,1 %, металлургического передела 1,1 %. Площадь земель, занимаемая отходами, более 15 тыс. га (рис. 1, 2) [13].

Анализ данных по загрязнению атмосферного воздуха, водных объектов и почвы в период с 2014 по 2018 г. позволил выявить наиболее загрязненные территории (по областям) Республики Казахстан, наиболее экологически неблагоприятными являются Восточно-Казахстанская, Карагандинская и Актюбинская области, в которых развита металлургическая промыш-

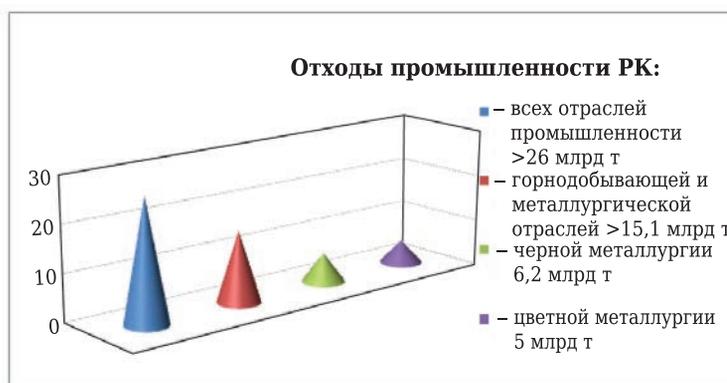


Рис. 1. Отходы промышленности Республики Казахстан

ленность. Главными факторами загрязнения окружающей среды являются выделение загрязняющих веществ из открытых свалок ме-



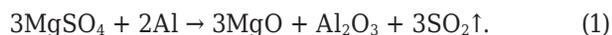
Рис. 2. Отходы металлургической промышленности (по видам)

таллургических отходов, отходов обогатительного производства, выбросы металлургических производств в атмосферу.

Для удовлетворения потребности внутреннего рынка в химически стойких огнеупорных композиционных материалах, способных конкурировать с продукцией промышленно развитых стран, необходимо обеспечить развитие и совершенствование их производства за счет рационального комплексного использования вторичных ресурсов, природного сырья и техногенных отходов на основе передовых технологий [14]. При разработке композиционных материалов, перспективных для применения в агрессивных средах и в условиях высоких температур, в качестве составляющих компонентов выбраны отходы металлургических и химических производств. Установлено, что такие композиционные материалы не уступают по качеству подобным материалам, полученным из первичного традиционного сырья [15]. Поэтому в качестве основы композиционных материалов были выбраны отходы с высоким содержанием Al_2O_3 .

Разработан новый состав самоспекающейся химически стойкой огнеупорной массы, который может увеличить стойкость футеровки тепловых агрегатов химической и металлургической промышленности. Обеспечение тепловой и эрозионной защиты высокотемпературных агрегатов достигается созданием на их поверхности покрытия, характеризующегося различными функциональными свойствами. Состав шихты, мас. %: алюминий 7 (марки ПА-4, дисперсность не более 100 мкм); природный сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (эпсомит) 11 (дисперсность не более 100 мкм); отход производства 40 (фракции <1 мм), представляющий собой шлак электротермического восстановления пятиоксида ниобия — измельченный и очищенный плавленый Al_2O_3 — электрокорунд); бой периклазохромитовых изделий 25 (<1 мм); огнеупорная глина 17 (не более 0,5 мм).

Новым отличительным признаком самоспекающейся химически стойкой огнеупорной массы является не только обеспечение высокой огнеупорности, но и высокая химическая стойкость (до 99 %), что достигается введением в шихту Al_2O_3 . Подбранное соотношение и содержание компонентов в самоспекающейся массе позволяют улучшить ее антикоррозионные и прочностные свойства, повысить стойкость готовой массы в агрессивных средах. Самоспекание состава происходит за счет экзотермической реакции между восстановителем алюминием и окислителем сульфатом магния:



Предлагаемое соотношение алюминия и сульфата магния обеспечивает полное протекание процесса самоспекания; продукты реакции полу-

чаются в расплавленном виде. Введенные наполнители в виде техногенных отходов производства разбавляют продукты реакции, снижают температуру спекания смеси до температуры твердых продуктов спекания. При достижении в тепловом агрегате температуры 850 °С начинается самоспекание экзотермической смеси с наполнителями. Процесс самоспекания протекает до 1850 °С.

Поскольку огнеупорная глина играет роль связующего, в котором основными компонентами являются кремнезем и глинозем, реакция SiO_2 с MgO , содержащемся в периклазохромитовых изделиях, идет по схеме:



Кроме того, MgO — продукт реакции (1) и содержащийся в периклазохромитовых изделиях — взаимодействует с Al_2O_3 , содержащимся в шлаке электротермического восстановления пятиоксида ниобия (электрокорунде) и огнеупорной глине, образуя шпинель:



Известно, что кремнезем способен образовывать расплав с весьма высокой вязкостью при повышенных температурах [16]. Формирование структуры огнеупора происходит с появлением расплава SiO_2 , который, взаимодействуя с MgO , образует высокоплотные ($3,2 \text{ г/см}^3$) и высокопрочные силикатные соединения, приводящие к цементации, уплотнению и омоноличиванию частиц сырьевой смеси (электрокорунд, периклазохромит). При этом образуется более прочный алюмосиликатный конгломерат с повышенными химической стойкостью и механической прочностью, огнеупорность которого составляет 2000 °С.

Предложенное соотношение исходных компонентов подобрано экспериментально и обеспечивает получение изделий с характеристиками, приведенными ниже:

Химическая стойкость, %:	
в H_2SO_4 (конц.).....	98,0
в HCl (35 %-ной).....	98,0
в $NaOH$ (20 %-ной).....	99,0
Термостойкость, теплосмены (1300 °С – воздух).....	15
Огнеупорность, °С.....	2000
Усадка, %.....	0,5
Истираемость, $г/см^2$	0,02
Предел прочности, МПа:	
при сжатии.....	230
при изгибе.....	31,5

Массу увлажняют водой до 10–12 % и добавляют 1–3 % жидкого стекла (с модулем 2,7). После нанесения на рабочую поверхность масса подвергается воздушно-сыхому твердению. Далее в процессе вывода агрегата на рабочую температуру при достижении 850–900 °С происходит самоспекание покрытия в течение 40 мин. Установлено, что именно такие соотношение и

количество связующих обеспечивают прохождение процесса самоспекания после сушки и термообработки.

Исследовано влияние количества вводимой в состав композиции огнеупорной глины на удобоукладываемость (пластичность) массы. Введение глины в количестве не более 17 % от массы смеси обеспечивает оптимальную пластичность, необходимую для нанесения на различные вертикальные и горизонтальные поверхности. Исследовано также влияние химического состава и числа пластичности на химическую стойкость и огнеупорность композиционных материалов более 20 видов местных глин. Для получения новых составов химически стойких и высокотемпературных материалов рекомендуются глины Аркалыкского, Березовского, Сухановского, Ленгерского, Танкерисского и Целиноградского месторождений. Установлено, что:

- для придания дополнительных огнеупорных свойств композициям рекомендуется вводить огнеупорные и тугоплавкие глины (огнеупорностью >1380 °С);

- для обеспечения пластичности композиционных материалов в их состав следует вводить среднепластичные и высокопластичные глины — число пластичности от 15 и выше;

- чем выше число пластичности, тем ниже огнеупорность глин. Поэтому с учетом того, что глины в разрабатываемых композиционных материалах используются в основном для придания пластичности и что в композиционных материалах применяются отходы с высоким содержанием оксидов алюминия и кремния, можно применять глины огнеупорностью от 1200 °С;

- для максимального исключения влияния на химическую стойкость композиций рекомендуется использовать глины с максимально низким содержанием красящих оксидов (массовая доля Fe_2O_3 менее 3 %);

- при вышеуказанных условиях в состав композиций рекомендуется вводить не более 17 % глины (так как они вводятся в основном для придания пластичности смесям и дополнительной огнеупорности).

Полученные результаты подтверждаются данными рентгенофазового и петрографического анализов (рис. 3). С применением электронной микроскопии изучены форма и размеры зерен кристаллической фазы, их распределение, количество пор и их размеры. Методом рентгенофазового анализа установлено присутствие в образцах пяти фаз: муллита, кристобалита; имеются также фазы, характерные для $\alpha-Al_2O_3$ и гематита. По данным петрографического анализа, макроструктура всех образцов представлена равномерным распределением наполнителей, зернистых включений; в материале присутствуют микропоры, преимущественно закрытые. Микроструктура образцов характеризуется наличием преимущественно кристаллических фаз, геометрическая форма кристаллов имеет неопределенную модификацию, силикатные структуры состоят из групп, связанных в плоские пластинчатые сетки. Отличительная особенность микроструктуры — непосредственное сближение крупных зерен, образующих в зонах соприкосновения контакт, который развивается при обжиге материала, с образованием при этом жестко связанной каркасной структуры. В целом образцы представляют собой неровную поверхность с множеством микрочастиц неправильной формы размерами от 100 до 2 мкм. Микрочастицы кристаллизованы в форме пластинчатых кристаллов, физическое сцепление и переплетение которых придает материалу прочность.

При термообработке происходит спекание крупных зерен; тонкодисперсная фракция частично припекается к крупным зернам, а частично спекается автономно. Спекание крупных зерен, протекая преимущественно по механизму поверхностной диффузии, происходит практически без усадки. Соприкасающиеся зерна кристаллического вещества образуют общую границу; развивается процесс срастания зерен за счет расширения межзеренного контакта. Прослеживаются тончайшие светло-серые образования, обволакивающие основные сферические частицы наполнителей. Вследствие жесткости

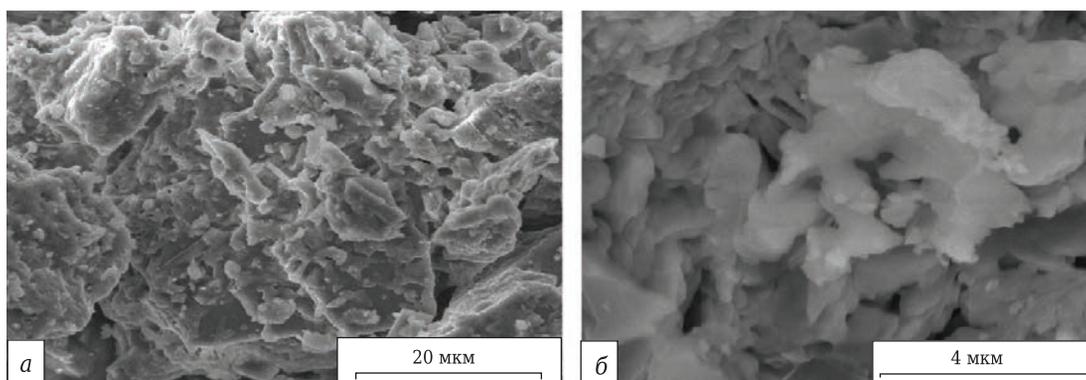


Рис. 3. Микроструктура образца самоспекающейся химически стойкой огнеупорной массы: а — $\times 5000$; б — $\times 30000$

структуры, образованной крупными зернами, спекание с тонкодисперсной фракцией не оказывает влияния на усадку всей системы. Общий объем и пористость системы практически остаются неизменными. Возможны лишь частичное перераспределение вещества в объеме прессовки и относительное повышение закрытой пористости благодаря образованию закрытых пор при спекании.

Таким образом, получен композиционный материал — самоспекающаяся химически стойкая огнеупорная масса, которая обладает высокими огнеупорностью и химической стойкостью. Материал рекомендуется для защиты тепловых агрегатов химической и металлургической промышленности (в виде футеровки, формованных изделий, замазок, бетонов).

Библиографический список

1. Программа по развитию горно-металлургической отрасли в Республике Казахстан на 2010–2014 годы: утв. постановлением Правительства Республики Казахстан от 30 октября 2010 г., № 1144.
2. **Abdrakhimova, E. S.** Study of acid-resistant material properties based on non-ferrous metallurgy waste using regression analysis / *E. S. Abdrakhimova* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 56, № 5. — P. 510–516.
3. **Абдрахимова, Е. С.** Исследование характеристик кислотоупоров на основе отходов цветной металлургии с применением регрессионного анализа / *Е. С. Абдрахимова* // *Новые огнеупоры.* — 2015. — № 9. — С. 54–61.
3. **Yi, H.** An overview of utilization of steel slag / *H. Yi, G. Xu, H. Cheng* [et al.] // *The 7th International Conference on Waste Management and Technology. Procedia Environmental Sciences.* — 2012. — P. 791–801.
4. **Ferreira, W. L.** Incorporation of residues from the minero-metallurgical industry in the production of clayelime brick / *W. L. Ferreira, E. L. Reis, R. M. F. Lima* // *Journal of Cleaner Production.* — 2015. — № 87. — P. 505–510.
5. **López-Delgado, A.** A hazardous waste from secondary aluminium metallurgy as a new raw material for calcium aluminate glasses / *A. López-Delgado, H. Tayibi, C. Pérez* [et al.] // *J. Hazard. Mater.* — 2009. — № 165. — P. 180–186.
6. **Pluțiu-Varvara, D.-A.** Researching the hazardous potential of metallurgical solid wastes / *D.-A. Pluțiu-Varvara* // *Pol. J. Environ. Stud.* — 2016. — Vol. 25, № 1. — P. 147–152.
7. **Lim, J. W.** Utilizing steel slag in environmental application: an overview / *J. W. Lim, L. H. Chew, T. S. Y. Choong* [et al.] // *International Conference on Chemical Engineering and Bioprocess Engineering. Series: Earth and Environmental Science.* — 2016. — № 36 (2016) 012067. — P. 1–7.
8. **Pawelczyka, A.** Impact of military metallurgical plant wastes on the population's health risk / *A. Pawelczyka, F. Bozek, K. Grabasa* // *Chemosphere.* — 2016. — № 152. — P. 513–519.
9. **Peng, Zh.** Slag metallurgy and metallurgical waste recycling / *Zh. Peng, D. Gregurek, Ch. Wenzl, J. F. White* // *The Minerals, Metals & Materials Society.* — 2016. — P. 2313–2315.
10. **Li, Z.** Leaching characteristics of steel slag components and their application in cementitious property prediction / *Z. Li, S. Zhao, X. Zhao, T. He* // *J. Hazard. Mater.* — 2012. — № 199/200. — P. 448–452.
11. **Sun, Z.** Heavy metal accumulation in native plants at a metallurgy waste site in rural areas of Northern China / *Z. Sun, J. Chen, X. Wang, C. LvKey* // *Journal Ecological Engineering.* — 2016. — № 86. — P. 60–68.
12. **Rudskoi, I.** Compaction of heterophase mechanical mixtures in production processes of utilizing industrial wastes (final tailings) at enterprises of ferrous metallurgy / *I. Rudskoi, V. N. Kokorin* // *Russian Journal of Non Ferrous Metals.* — 2013. — Vol. 54, № 6. — P. 518–521.
13. **Уманец, В. Н.** Перспективы освоения техногенных месторождений Казахстана / *В. Н. Уманец, Г. Г. Бугаева, В. С. Завалишин* [и др.] // *Научно-техническое обеспечение горного производства : сб. науч. тр. ИГД им. Д. А. Кунаева.* — Алматы, 2002. — Т. 63. — С. 153–160.
14. **Стрелов, К. К.** Технология огнеупоров / *К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин.* — М. : Металлургия, 1978. — 376 с.
15. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана (состояние, проблемы, решения). В 10 т. Т. 10. Инновация : идея, технология, производство. Глава 3.3. Конструкционные и защитные материалы в сульфатсоляном производстве ; под. ред. А. А. Жарменова. — Алматы, 2008. — С. 153–171.
16. **Самбаев, Б. Н.** Огнеупорные СВС-материалы и их применение в металлургии / *Б. Н. Самбаев, А. Нухулы, А. К. Свицерский* [и др.]. — Павлодар : ПГПИ, 2008. — 339 с. ■

Получено 16.05.19

© Б. Н. Самбаев, А. И. Кокетаев, Э. О. Аймбетова, Н. Т. Шалабаев, А. Б. Самбаев, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Nano congress 2019

31st Nano Congress For Future Advancements

August 29-31, 2019 | London, UK

Theme: Invention Of New Concept In The Field Of Nanotechnology

<https://nanocongress.nanotechconferences.org/>