

Д. т. н. С. Я. Давыдов¹ (✉), д. х. н. Р. А. Апакашев¹,
д. г.-м. н. В. А. Перепелицын², С. А. Федоров^{1, 3}

¹ ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
Екатеринбург, Россия

² ООО НПО «ВостИО-Урал», Екатеринбург, пос. Шабровский, Россия

³ ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

УДК 669.054.82:502/504

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ПЫЛЕОБРАЗНЫХ ОТХОДОВ ИЗ ПЛАВЛЕННЫХ СИЛИКАТНО-ГЛИНОЗЕМИСТЫХ ПРОДУКТОВ

Указаны классы опасности и предельно допустимые концентрации (ПДК) аэрозолей в воздухе рабочей зоны. Приведены результаты ситового анализа пылеобразного материала ППГ-30П, а также распределение его зерен по классам крупности и химический состав с ПДК для почв. Рассмотрены возможные направления утилизации пылеобразного материала, предложено транспортное средство для его сбора.

Ключевые слова: пылеобразные продукты плавленные глиноземистые, пылеобразный материал, ситовый анализ, предельно допустимая концентрация (ПДК), транспортное средство для сбора пылеобразного материала.

Сбор, сортировка и кратковременное хранение сырья огнеупорных материалов должны производиться в специально отведенных местах, исключающих загрязнение почвы и атмосферного воздуха (Положение «Охрана труда при складировании материалов» <https://studfiles.net/preview/5154393/>). Для получения и хранения продукта плавленного глиноземистого (ППГ-30П) производственная площадка выполнена в виде открытого склада сыпучих материалов. При этом поверхность открытой производственной площадки покрыта слоем пылеобразных частиц полуфабриката, выпускаемого НПО «ВостИО-Урал».

Присутствие в воздухе пылеобразного материала техногенного происхождения — профессиональная вредность, которая может вызывать пневмокониозы, занимающие первое место в мире среди профессиональных заболеваний. Опасность легочных заболеваний возрастает с увеличением содержания в пылеобразном материале свободного SiO_2 ; ППГ-30П в пылеобразном состоянии обладают выраженным фиброгенным действием. Присутствующие в них оксиды находятся в виде разных минеральных соединений сложного состава. Ниже приведе-

ны предельно допустимые концентрации (ПДК) аэрозолей 4-го класса опасности в воздухе рабочей зоны [1, 2]:

- ПДК среднесменная пылеобразного ППГ-30П по признаку Al_2O_3 (в пересчете на алюминий) 6 мг/м³;
- ПДК среднесменная соединений Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 (SiO_2 до 15 %, Fe_2O_3 до 10 %) 6 мг/м³;
- ПДК MgO максимально разовая 4 мг/м³.

Пылеобразный материал ППГ-30П представлен мелко- и среднезернистым порошком темно-серого цвета, в котором преобладают зерна размерами 0,1–0,5 мм (рис. 1). Ситовый анализ показал значительное количество в порошке мелкой и тонкой фракций (шлама с размерами зерен преимущественно менее 10 мкм), суммарное количество которых составляет 33,61 мас. %.

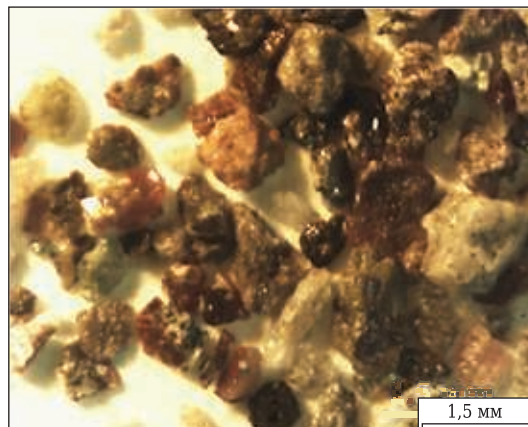


Рис. 1. Проба ППГ-30П (плавленные высокоглиноземистые техногенные отходы) под оптическим микроскопом



С. Я. Давыдов
E-mail: davidovtrans@mail.ru

Фракции шлама +0,01–0,08 и +0,16–0,315 мм достаточно легко разносятся ветром и увеличивают количество пылеобразных материалов в воздухе рабочей зоны и прилегающих территорий.

Варианты использования любых техногенных образований, и в частности отходов плавленного глиноземистого производства, должны основываться на анализе возможного влияния на окружающую среду, и в том числе на почву. Для этого в настоящей работе проведено сравнение химического состава ППГ-30П с ПДК для почв [3]. Распределение зерен материала ППГ-30П по классам крупности приведено ниже:

Фракция, мм	Доля, мас. %
+1.....	1,19
+0,5–1.....	27,3
+0,315–0,5.....	15,4
+0,16–0,315.....	22,5
+0,08–0,16.....	9,34
+0,01–0,08.....	1,07
Шлам (микродисперсная фракция).....	23,2

Результаты исследования минерального состава материала ППГ-30П показали, что хром находится в форме хромита $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4$ и хромсодержащей шпинели $\text{Mg}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$. В минералах шестивалентный хром отсутствует; минералы довольно устойчивы к воздействию кислот, щелочей и в высоких температур. В связи с

этим в природных условиях растворения в воде и выноса хрома происходить не будет. С точки зрения воздействия на окружающую среду (по вещественному составу) пылеобразный материал является безопасным (4-й класс опасности).

Химический состав ППГ-30П исследовали с применением атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Spectroflame Modula S, минеральный состав — с применением рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD 7000C (Cu K_α -излучение, длина волны 1,541874 Å), а также оптического микроскопа Axio Image и растрового электронного микроскопа SNE4500M, оснащенного энергодисперсионной приставкой XFlash Detector 630M. Долю каждой фазы определяли с помощью программы Crystal Impact Match.

В химическом составе материала преобладают Al_2O_3 , MgO , CaO , SiO_2 (табл. 1), суммарное количество оксидов составляет 84 мас. %. Отмечается повышенное содержание в пробе хрома (до 5,90 мас. %) и титана (до 3,00 мас. %).

Результаты исследования минерального состава пробы ППГ-30П приведены ниже:

Минерал	Содержание, мас. %
Окерманит $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_7$	39,1
Шпинель MgAl_2O_4	21,7
Волластонит CaSiO_3	14,0
Хромшпинелид $\text{Mg}(\text{Cr, Fe, Al})_2\text{O}_4$	13,9
Кальцит CaCO_3	11,3
Феррохром (Cr, Fe).....	Единичные зерна

Таблица 1. Химический состав пробы ППГ-30П

Компонент	Содержание компонента, мас. %	
	анализ 1	анализ 2
SiO_2	14,87	14,78
Al_2O_3	36,50	36,61
TiO_2	2,85	3,00
Fe_2O_3	1,49	1,90
FeO	2,00	2,00
MgO	16,14	16,18
CaO	16,31	16,84
K_2O	<0,01	<0,01
Na_2O	1,15	1,09
Cr_2O_3	5,76	5,90

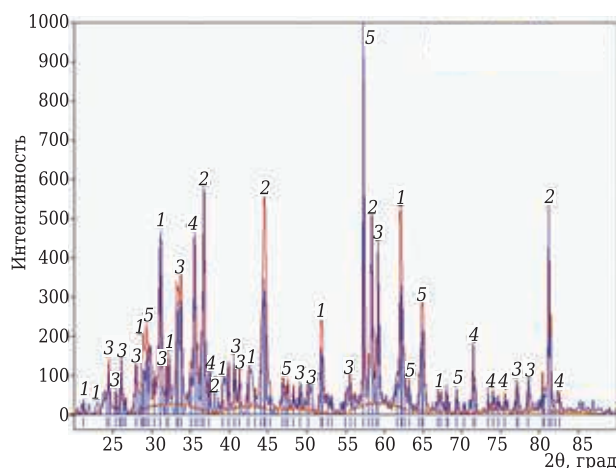


Рис. 2. Дифрактограмма пробы ППГ-30П: 1 — окерманит; 2 — шпинель; 3 — волластонит; 4 — хромшпинелид; 5 — кальцит

Дифрактограмма исследуемого материала показана на рис. 2. По результатам минералогопетрографического исследования установлено, что ППГ-30П соответствует смеси доменного и алюминотермического шлаков ферросплавного производства. Шпинель имеет красный и розовый цвет (рис. 3) за счет содержания в ней хрома (не более 1 мас. %) и включает также примеси кальцита (не более 1,4 мас. %). Данный минерал представлен октаэдрическими кристаллами и их обломками, размер которых варьируется от 50 до 800 мкм. В шпинели наблюдаются ка-

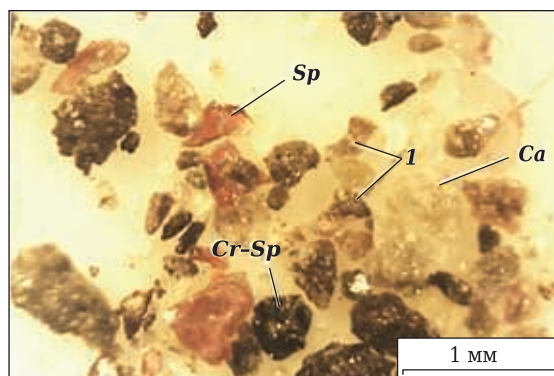


Рис. 3. Основные минералы пробы ППГ-30П под оптическим микроскопом: Sp — шпинель; Cr-Sp — хромшпинелид; Ca — кальцит; 1 — окерманит

плевидные и сферические включения, предположительно феррохрома (рис. 4), окисленного с поверхности и содержащего небольшие примеси кобальта (до 1–2 мас. %). Эти включения, вероятно, могут быть магнетитом и другими оксидами железа, так как формы выделения (капли) не соответствуют указанным минералам, а количество кислорода в них крайне мало.

Результаты проведенного исследования минерального состава пробы ППГ-30П показали, что весь хром находится в трехвалентном состоянии (Cr^{3+}) в шпинели, хромшпинелиде и в феррохроме. Шпинель и хромшпинелид довольно устойчивы к воздействию кислот, щелочей и высоких температур, поэтому в природных условиях выноса хрома не происходит. В отличие от химически инертных минералов группы шпинели феррохром менее устойчив, чем шпинели, однако в природных условиях практически не окисляется и его количество в исследуемом материале крайне мало. Содержание других токсичных элементов в пробе ППГ-30П низкое и не превышает установленные нормы ПДК. Результаты химического анализа также показали отсутствие шестивалентного хрома.

Таким образом, с точки зрения воздействия на окружающую среду (по вещественному составу) исследуемый материал является безопасным. Однако высокий процент тонкой фракции указывает на то, что этот материал может легко разноситься ветром, засоряя тем самым окружающий почвенный покров вокруг отвалов. Поэтому вопрос утилизации этого техногенного материала весьма актуален.

По своим характеристикам ППГ-30П можно использовать в цементной промышленности в качестве корректирующей добавки [4]. Преимущественно используют гранулированный доменный шлак, регламентированный ГОСТ 3476–74 [5]. Стандартами и предприятиями — производителями цемента установлены нормативы по химическому составу корректирующей добавки и критериям ее качества. Используют четыре критерия, два из которых отражены в стандартах: модуль основности, модуль активности, коэффициент основности по ГОСТ 31108–2016 [6] и коэффициент качества по ГОСТ 3476–74. Модуль основности указывает на устойчивость материала к известковому распаду. Модуль актив-

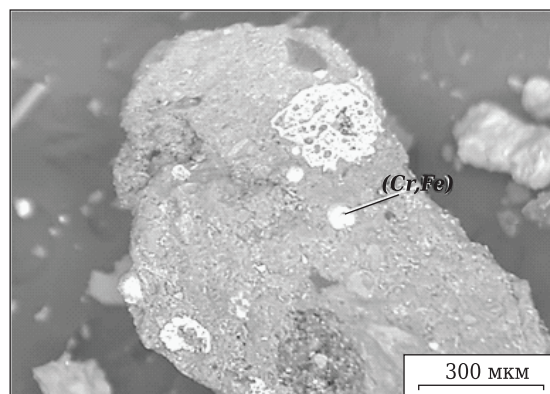


Рис. 4. Каплевидные включения феррохрома (Cr , Fe) в зернистом агрегате (в составе преобладает шпинель). Проба ППГ-30П. Снимок сделан в режиме BSE на растровом электронном микроскопе

ности характеризует скорость затвердевания материала в измельченном состоянии при взаимодействии с водой: чем выше модуль, тем быстрее материал затвердевает. Для оценки этой активности введен критерий качества по ГОСТ 3476–74, по которому выделены три сорта материала для корректирующей добавки (используют для доменного шлака). Коэффициент качества по ГОСТ 31108–2016 определяет основность материала, который для любого сорта должен быть больше 1. Рассчитанные показатели ППГ-30П приведены в табл. 2 [6].

Из табл. 2 следует, что исследуемый пылеобразный материал отвечает всем критериям качества для применения его в качестве корректирующей добавки цемента. Однако значительное содержание хрома в материале негативно будет сказываться на цементе: при содержании Cr_2O_3 более 0,3 мас. % будет снижаться прочность цемента [6]. Для удаления хрома необходимо использовать дехроматоры. Присутствие Cr_2O_3 и TiO_2 не исключает утилизацию пыли для производства цветных металлов.

Содержание MgO также превышает допустимые нормы (до 3 мас. %) [6], так как он присутствует часто в форме периклаза, который способен гидратироваться и увеличиваться в объеме, разрушая затвердевший цемент. В ППГ-30П основная доля MgO (>10 мас. %) находится в составе шпинели, которая не подвергается ги-

Таблица 2. Критерии качества, рассчитанные для ППГ-30П

Критерий	Расчетная формула	Показатель	
		расчетный	по стандарту
Модуль основности	$M_o = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$	0,64	Не норм.
Модуль активности	$M_a = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$	2,46	» »
Качество по ГОСТ 31108–2016	$K = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2}$	2,21	Не менее 1,00
Качество по ГОСТ 3476–74	$K = \frac{\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2}$	3,90	Не менее 1,20

дратации и, соответственно, не будет оказывать негативное влияние на цемент. Для разработки рециклинга пыли в цементном производстве необходимо целевое исследование.

Высокое содержание оксидов хрома и титана (в сумме до 9,0 мас. %) позволяет предположить возможность использования пылеобразного материала в качестве модифицирующей добавки при производстве каменного литья, ситаллов, цветного стекла и других силикатных материалов. При этом функциональная роль дисперсных частиц хромита и рутила (TiO_2) в пылеобразном материале заключается в образовании центров кристаллизации как в силикатных расплавах при охлаждении (хромит), так и при обжиге (рутил) стекол в твердом состоянии при производстве петругических (камнелитых) изделий и ситаллов соответственно. В петругии необходимо введение в шихту до 3,0 мас. % хромита [7, 8].

Проблема сбора пылеобразного материала на промплощадках является весьма актуальной

с точки зрения производительности работ по обработке породы, а также соблюдения санитарных норм, ограничивающих ПДК вредных газов и аэрозоля. Наибольшим фиброгенным действием обладают пылеобразные частицы, содержащие свободный SiO_2 . Для здоровья работающих весьма опасны пылеобразные частицы кварца, кристаллита и тридимита, содержащие более 90 % свободного SiO_2 , которые образуются при производстве стекла и диносовых изделий [9]. Следует отметить, что в изученной смеси доменного и ферросплавного шлака кварц и свободный кремнезем отсутствуют.

Важной задачей является также расширение области использования транспортного средства для сбора пылеобразного материала, являющегося добавочным ценным сырьем для промышленных предприятий, с поверхности грунта. Это позволяет экономить энергетические затраты на производство пылеобразного материала, утилизируя его уже в готовом виде. Схема транспортного средства для сбора пылеобразных материалов показана на рис. 5 [10].

С помощью нагнетателя 1 воздуха создают расчетное избыточное давление в патрубке 2. Потоками сжатого воздуха из сопел патрубков 2 происходит ворошение, выбивание и подъем пылеобразных сыпучих материалов из неровной почвенной поверхности 3. Поднятые сыпучие материалы засасываются потоками воздуха в щелевую полость 4 закольцованного желоба 5 между параллельными пластинами 6 и 7. При этом чем больше скорость воздушного потока, тем значительнее производимая им работа: при скорости 4,4–6,7 м/с переносится пылеобразный материал, при скорости 9,3–15,5 м/с — песок, при скорости 18,9 м/с — гравий. При скорости 22,6–58,6 м/с могут передвигаться и переноситься мелкие камешки и галька.

Криволинейными направляющими 8 поток материаловоздушной смеси в закрученном состоянии подается через кольцевой зазор 9 и через перепускные трубопроводы 10 в загрузочный контейнер 11.

Таким образом, использование предлагаемого транспортного средства позволяет увеличить производительность собираемой материаловоздушной смеси за счет увеличения суммарной площади проходного сечения и снижения аэродинамических потерь на тангенциально установленные криволинейные направляющие закольцованного желоба при его неизменных габаритах.

Библиографический список

1. Продукт плавный глиноземистый. Технические условия ТУ 23.20.13-005-73623358-2021. ООО «Ключевский завод ферросплавов», 2021. — 6 с.
2. Продукт плавный глиноземистый ППГ-50, ППГ-60, ППГ-70. Технические условия ТУ ВУ 691918593.002-2019. http://tsplav.by/img/gallery/tu_ppg.pdf.

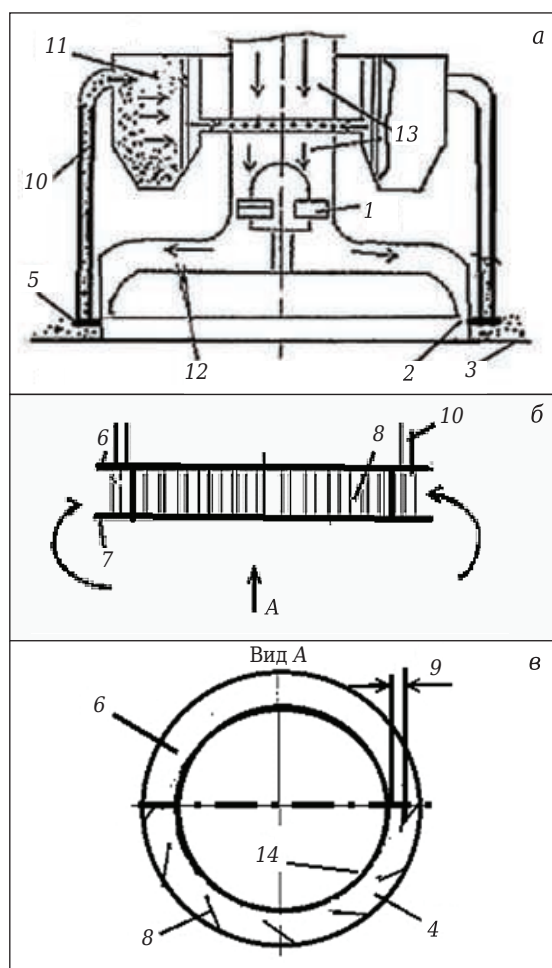


Рис. 5. Схемы транспортного средства для сбора пылеобразных сыпучих материалов (а) и закольцованного желоба 5 (б, в): 12 — корпус; 13 — воздухозаборник; 14 — стенка закольцованного желоба 5; остальные обозначения — в тексте

3. ГН 2.1.7.2041–06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почвах. — М. : Роспотребнадзор, 2006. — 15 с.

4. Производство цемента. — М. : Бюро НДТ, 2015. — 293 с.

5. **ГОСТ 3476–74.** Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цемента. — М. : Изд-во стандартов, 1988. — 6 с.

6. **ГОСТ 31108–2016.** Цементы общестроительные. Технические условия. — М. : Стандартинформ, 2019. — 14 с.

7. **Липовский, И. Е.** Основы петрургии / И. Е. Липовский, В. А. Дорофеев. — М. : Металлургия, 1972. — 320 с.

8. **Перепелицын, В. А.** Ферросплавные алюминотермические шлаки / В. А. Перепелицын, В. М. Рывтин,

Ч. И. Гильварг [и др.]. — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2014. — 368 с.

9. **Давыдов, С. Я.** Пылеобразование и решения по пылеулавливанию при обработке полезных ископаемых / С. Я. Давыдов, С. В. Белов, Т. Н. Черемисина // Новые огнеупоры. — 2016. — № 5. — С. 14–18.

10. **Пат. 2764301 Российская Федерация.** Транспортное средство для подборки пылеобразных сыпучих материалов / Давыдов С. Я., Апакашев Р. А. — № 2021120488 ; заявл. 13.07.2021 ; опубл. 17.01.2022, Бюл. № 2. ■

Получено 08.11.21

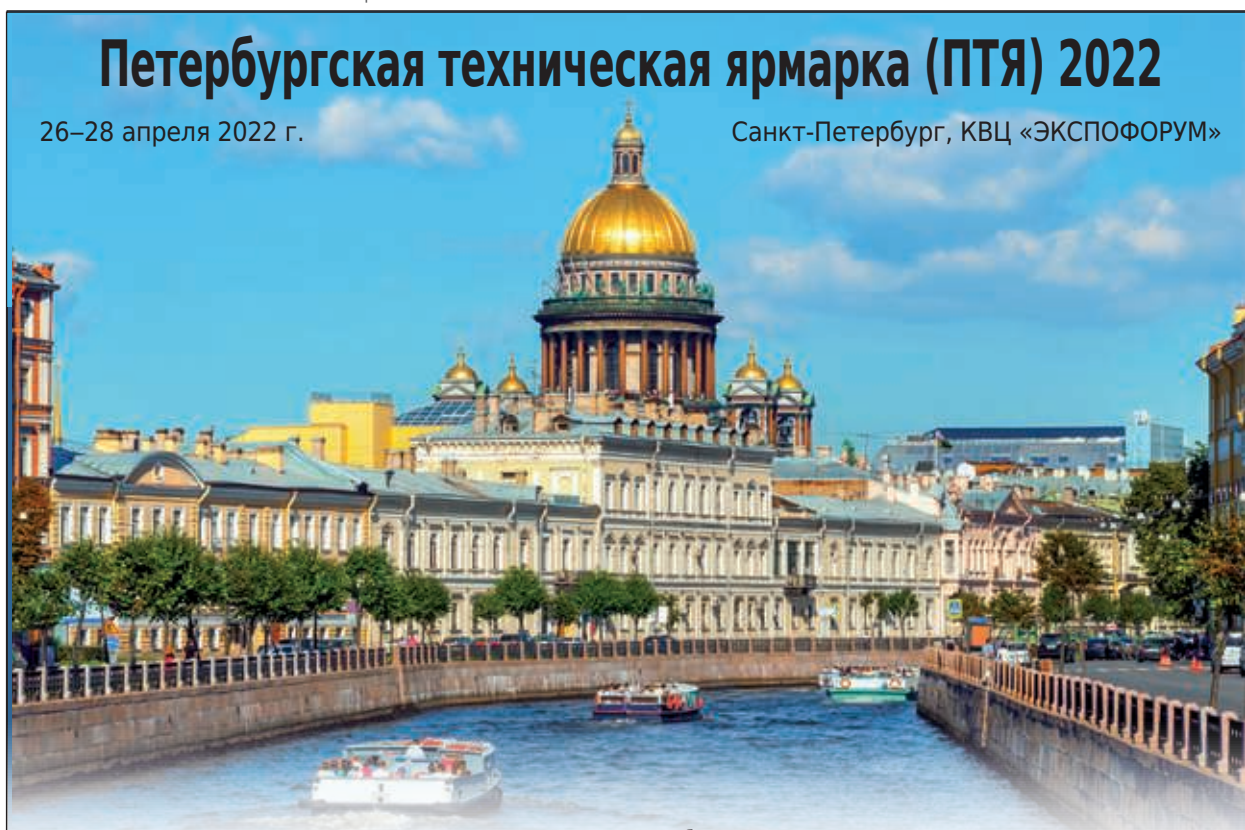
© С. Я. Давыдов, Р. А. Апакашев,
В. А. Перепелицын, С. А. Федоров, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Петербургская техническая ярмарка (ПТЯ) 2022

26–28 апреля 2022 г.

Санкт-Петербург, КВЦ «ЭКСПОФОРУМ»



В 2022 году в рамках ПТЯ традиционно будет организована актуальная для современной промышленности деловая программа, которая включает Санкт-Петербургский промышленный конгресс, на котором специалисты обсудят новые проекты, технологии, существующие проблемы и перспективы развития отрасли, а также международный конкурс «Лучший инновационный проект и лучшая научно-техническая разработка года», призванный стимулировать деятельность предприятий в области инновационных технологий.

Разделы выставки:

- Металлургия, литейное дело
- Крепеж, метизы, инструмент
- Обработка металлов, машиностроение
- Пластмассы, полимеры, композиты, РТИ
- Охрана труда и средства индивидуальной защиты

ptfair.ru