

УДК 669.04: 669.15: 669.054.8

ББК 34.69

Т78

Т78 Труды конгресса с международным участием и конференции молодых ученых «**Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований**»: «**ТЕХНОГЕН-2019**». – Екатеринбург : УрО РАН, 2019. – 656 с.

ISBN 978-5-907080-61-4

Труды конгресса дают оценку направлений фундаментальных и прикладных научных исследований институтов РАН, вузов и промышленных предприятий по переработке и утилизации техногенных образований, создают базу данных по новым перспективным технологиям.

Результаты исследований будут полезны научным работникам и персоналу предприятий, занимающихся экологическими проблемами и переработкой техногенных отходов и вторичного сырья, для создания перспективных инновационных образцов технологий.

УДК 669.04: 669.15: 669.054.8

ББК 34.69

Доклады сборника печатаются в соответствии с авторскими оригиналами.

Редакционная коллегия:

академик, д. т. н. Леонтьев Л. И., академик, д. т. н. Смирнов Л. А.,
д. т. н. Селиванов Е. Н., к. т. н. Чесноков Ю. А.

Рецензент: академик, д. ф.-м. н. Мушников Н. В.

ISBN 978-5-907080-61-4

© ИМЕТ УрОРАН, 2019
© Авторы, 2019

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ВОЛЛАСТОНИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИПСОВОГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

С. Б. Ярусова^{1,2}, П. С. Гордиенко¹, И. Г. Жевтун¹, И. Ю. Буравлев^{1,3}

(1 — ФГБУН «Институт химии ДВО РАН» (ИХ ДВО РАН), г. Владивосток, Россия, yarusova_10@mail.ru; 2 — ФГБОУ ВО «Владивостокский государственный университет экономики и сервиса» (ВГУЭС), г. Владивосток, Россия; 3 — ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ), г. Владивосток, Россия)

Экономический потенциал Российской Федерации в значительной степени определяется запасами минеральных ресурсов. Невозобновляемость и дефицитность минерального сырья, действующая экстенсивная стратегия его добычи и переработки способствуют обострению проблем, связанных с его рациональным использованием [1].

Вовлечение отходов промышленного производства в хозяйственный оборот в качестве вторичных минеральных ресурсов представляет определенную перспективу в решении этой проблемы, выполняя при этом ресурсосберегающую и природоохранную функцию. По мере исчерпания запасов разрабатываемых месторождений для многочисленных горнодобывающих и горно-металлургических предприятий техногенные объекты могут стать приоритетным, а в некоторых случаях и единственным источником минерального сырья [2].

Представляет определенный практический интерес проблема использования многотоннажных гипсосодержащих техногенных отходов, образующихся в результате деятельности предприятий химической, пищевой и других отраслей промышленности (например, фосфогипс, борогипс, хлорогипс, феррогипс, титаногипс). Известно более 50 видов гипсосодержащих отходов, накоплен значительный опыт их использования, в частности при производстве гипсовых строительных материалов. Тем не менее вопросы потенциального использования гипсовых отходов с получением широкого спектра различных материалов активно рассматриваются многими исследователями.

Интересным направлением использования гипсовых техногенных отходов является получение силикатов кальция, широко применяющихся при производстве строительных материалов, бумаги, красок, пластмасс, композиционных полимерных и металлокерамических материалов, сорбентов для очистки вод [3]. Особый практический интерес представляет волластонит $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$, важными технологическими свойствами которого являются высокая химическая стойкость в различных средах, небольшой удельный вес, уникальные диэлектрические свойства и низкая теплопроводность, а также экологическая чистота и безопасность применения [4, 5]. В обзоре рынка волластонита, выполненном исследовательской группой «Инфолайн», отмечено, что в настоящее время в тройку лидеров по производству волластонита входят Китай, Индия и США [6]. В Российской Федерации, несмотря на существующую потребность многих отраслей отечественного производства в волластоните и наличие разведанных месторождений данного минерала, его добыча практически отсутствует. При этом в России, кроме природных месторождений волластонита, существует большое количество так называемых «техногенных месторождений», являющихся перспективным сырьевым источником для получения синтетического волластонита, к числу которых относятся и гипсовые техногенные отходы (фосфогипс, борогипс).

В настоящее время существует большое количество способов получения волластонита из различных кальций- и кремнийсодержащих соединений: расплавные методы получения волластонита, гидротермальный (автоклавный) синтез гидросиликатов кальция с последующим их обжигом для получения волластонита, синтез путем прямых твердофазных реакций при повышенных температурах. В ряде работ предложен низкотемпературный безавтоклавный синтез силикатов кальция, основанный на взаимодействии исходных компонентов в водной среде, как наиболее перспективный способ их получения.

Так, в работе [7] предложен способ получения волластонита из фосфогипса, диоксида кремния и кокса путем восстановительного обжига фосфогипсовой шихты при температуре 1200 °С. Метод позволяет интенсифицировать и упростить процесс получения волластонита. Кроме того, использование фосфогипса дает возможность получить сернистый газ для производства серной кислоты.

В работе [8] предложен способ получения волластонита путем плавления двух типов отходов — фосфогипса и кремнегеля (отход производства фтористого алюминия) или кварцевого песка

в присутствии серы, углерода, сульфата цинка и фосфата кальция при температуре 1250–1300 °С; резкого охлаждения расплава в воде и последующей обработки гранул в окислительной среде при 830–920 °С. Предлагаемый способ позволяет получить игольчатый волластонит с соотношением $l/d > 30$ и выходом 96–97 %.

В 80-х гг. была предложена технология переработки борогипса с получением волластонита и диоксида серы [9]. Этот способ включает термообработку борогипса путем прямого электронагрева при 1250–1300 °С в течение 25–30 мин, охлаждение полученного расплава со скоростью 3–5 град/мин и улавливание диоксида серы.

Учеными из Туниса [10] предложен низкотемпературный способ получения силиката кальция и сульфата натрия из фосфогипса. Установлено, что оптимальная степень прохождения реакции (98 %) достигается при добавлении предварительного приготовленного раствора силиката натрия (соотношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1$) к водной суспензии фосфогипса (оптимальное соотношение Т:Ж=1:12) с последующим перемешиванием в течение 60 мин. Показано, что в результате обжига осадка при 900 °С, полученного в результате реакции, происходит формирование волластонита.

Подобный способ ранее был предложен румынскими учеными [11]. Ксонотлит $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$, образующийся как промежуточный продукт при взаимодействии метасиликата натрия с фосфогипсом (или природным гипсом), после сушки подвергают обжигу в течение 15 мин при 800 °С и получают β-волластонит. Из фильтрата выкристаллизовывают сульфат натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

В Егорьевском технологическом институте МГТУ «Станкин» разработана технология низкотемпературного гидрохимического синтеза гидросиликатов кальция и тонкодисперсного волластонита из техногенных отходов — фосфогипса и кремнегеля — в присутствии гидроксидов металлов I и II групп, аммония или их смесей и хлорида натрия [12–14]. Способ позволяет производить волластонит высокой степени чистоты, белизны и однородности по размерам частиц (порошки на 75–85 % состоят из частиц размером 3–12 мкм), утилизировать отходы производства фосфорных удобрений и фтористого алюминия, упростить и удешевить процесс [12].

С 2007 г. Институтом химии Дальневосточного отделения РАН совместно с Владивостокским государственным университетом экономики и сервиса, Дальневосточным федеральным университетом активно проводятся работы, связанные с разработкой физико-химических основ комплексной переработки многотоннажных отходов производства борной кислоты (борогипса), накопленных на территории Дальневосточного федерального округа (г. Дальнегорск и г. Комсомольск-на-Амуре). Показана возможность комплексной переработки борогипса с получением силикатов кальция, в том числе волластонита, и калийных удобрений [15–19]. Борогипс представляет особый интерес, поскольку содержит в своем составе как кальциевую, так и кремниевую составляющие (дигидрат сульфата кальция и аморфный кремнезем) в оптимальном соотношении для получения волластонита, в связи с чем не требуется сырье из дополнительных источников для дошихтовки исходной смеси.

Продолжением работ стало получение игольчатого волластонита из борогипса, исследование возможности его применения в строительной отрасли [20]. Совместно с Дальневосточным федеральным университетом показана возможность использования добавки на основе волластонита, полученного из борогипса, при производстве бетона [20, 21]. Полученные результаты показали, что добавка материала на основе волластонита, полученного при автоклавном синтезе из борогипса, способствует увеличению прочности, уменьшению величины водопоглощения и повышению морозостойкости мелкозернистого бетона.

Таким образом, гипсовые техногенные отходы, накопленные в большом количестве практически в каждом регионе РФ, являются перспективным сырьем для получения синтетического волластонита и материалов на его основе, о чем свидетельствуют научные исследования отечественных и зарубежных ученых. Создание производства синтетического волластонита будет способствовать снижению потребности России в волластонитовом сырье при одновременном решении проблемы утилизации многотоннажных техногенных месторождений.

Список литературы

1. Евдакова Л. Н., Воробьев А. В. Методологические основы экономической оценки использования отходов в производстве // Управленец. 2014. № 3 (49). С. 42–45.
2. Комаров М. А., Алискеров В. А., Кусевич В. И., Заверткин В. Л. Горнопромышленные отходы — дополнительный источник минерального сырья // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2007. № 4.

3. Гладун В. Д., Акатьева Л. В., Холькин А. И. Синтетические силикаты кальция. М.: ИРИСБУК, 2011. 232 с.
4. Гладун В. Д., Акатьева Л. В., Андреева Н. Н., Холькин А. И. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья // Химическая технология. 2004. № 9. С. 4–11.
5. Тюльнин В. А., Ткач В. Р., Эйрих В. И., Стародубцев Н. П. Волластонит: уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. М.: Руда и металлы. 2003. 144 с.
6. Обзор рынка волластонита в СНГ. 6-е издание. М.: Инфомайн, 2017. 124 с.
7. А. с. СССР 827386. Способ получения синтетического волластонита / Г. О. Григорян, Е. М. Хечумян. Заявл. 01.08.77; опубл. 07.05.81, Бюл. № 17.
8. Патент РФ 2091304. Способ получения волластонита / Л. А. Башаева, И. А. Башаева, В. Д. Гладун и др. Заявл. 23.01.1996; опубл. 27.09.97.
9. А. с. СССР 1446129. Способ получения синтетического волластонита и диоксида серы / В. А. Ершов, Л. В. Юмашев, В. Л. Кузнецова и др. Заявл. 25.05.87; опубл. 23.12.88, Бюл. № 47.
10. Zemni S., Hajji M., Triki M., M'nif A., Hamzaoui A. H. Study of phosphogypsum transformation into calcium silicate and sodium sulfate and their physicochemical characterization // Journal of Cleaner Production. 2018. Vol. 198. P. 874–881.
11. Pat. RO 93046. Procedeu de obținere a silicatului de calciu sub formă de xonotlit și wollastonit sintetic / D. Becherescu, I. Lazău, I. Menessy, S. Vlaicu, F. Winter. 30.11.87.
12. Патент РФ 2090501. Способ получения тонкодисперсного волластонита / В. Д. Гладун, Н. Н. Андреева, А. П. Нилов и др. Заявл. 17.01.96; опубл. 20.09.97, Бюл. № 26.
13. Гладун В. Д., Акатьева Л. В., Андреева Н. Н., Холькин А. И. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья // Химическая технология. 2004. № 9. С. 4–11.
14. Холькин А. И., Гладун В. Д., Акатьева Л. В. Физико-химический анализ как методологическая основа процессов переработки минерального сырья и получения неорганических материалов // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 8. С. 449–464.
15. Гордиенко П. С., Ярусова С. Б., Колзунов В. А. и др. Получение силикатов кальция из отходов переработки борсодержащего минерального сырья // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 3. С. 142–147.
16. Ярусова С. Б., Гордиенко П. С. Комплексная переработка отходов производства борной кислоты // Матер. совещ. «Прогрессивные методы обогащения и комплексная переработка природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения — 2014)». Караганда: Арко, 2014. С. 381–384.
17. Ярусова С. Б., Гордиенко П. С., Козин А. В. К вопросу о проблемах и перспективах комплексной переработки отходов производства борной кислоты // Тр. конгресса «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН, 2017. С. 108–110.
18. Патент РФ 2595682. Способ получения волластонита / П. С. Гордиенко, С. Б. Ярусова, А. В. Козин и др. Заявл. 30.09.2015; опубл. 27.08.16, Бюл. № 24.
19. Патент РФ 2601608. Способ комплексной переработки борогипса / П. С. Гордиенко, С. Б. Ярусова, А. В. Козин и др. Заявл. 30.09.2015; опубл. 10.11.16, Бюл. № 31.
20. Гордиенко П. С., Ярусова С. Б., Козин А. В. и др. Материал на основе синтетического волластонита и его влияние на функциональные свойства мелкозернистого бетона // Перспективные материалы. 2017. № 9. С. 40–48.
21. Yarusova S. B., Gordienko P. S., Kozin A. V. et al. Influence of synthetic calcium silicates on the strength properties of fine-grained concrete // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. V. 347. 012041.

УДК 553.042.002.68:666.76.001.8

ТЕХНОГЕННОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ И КЕРАМИКИ

*В. А. Перепелицын¹, А. В. Яговцев¹, В. Н. Мерзляков², В. В. Кочетков², А. А. Пономаренко³,
З. Г. Пономаренко¹, А. Ю. Колобов¹*

*(1 — ОАО «ДИНУР», г. Первоуральск, Россия; 2 — ООО «Циркон», г. Магнитогорск, Россия;
3 — ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия, pva-vostio@bk.ru)*

Актуальность проблемы техногенных образований. Количество промышленных отходов за последние 100 лет растет по экспоненте. В мире ежегодно образуется только твердых технологических отходов более 25 млрд т. Из этого количества третья часть (>7 млрд т) приходится на Россию. На территории РФ на начало 2013 г. накоплено более 90 млрд т отходов производства