МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АБУ РАЙХАНА БЕРУНИ

ФАКУЛЬТЕТЬ ИНЖИНЕРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

На правах рукописи

УДК 667.662.2

ТУРСУНОВА ФИРУЗА МУХИТДИНОВНА

«Изучение методов утилизации твердых отходов химической промышленности и получение строительных материалов на их основе»

5А6300101- Охрана окружающей среды

ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Научный руководитель

к.т.н., доц Арипова М.М.

Ташкент – 2017 г

Содержание

1.	Введение……..	4
2.	Обзор литературных источников…….	9
2.1	Отходы химической промышленности……	9
2.2	Основные направлении использование отходов химической промышленности……	16
2.2.1	Переработка отходов производства органических продуктов и изделий на их основе…….....	22
2.2.2	Переработка отходов процессов газификации топлив…….....	27
2.2.3	Переработка отходов производств материалов изделий на основе резины…….……...…….	30
2.2.4	Переработка отходов производства кальцинированной соды…..……..	31
2.2.5	Переработка отходов неорганических производств……...	34
2.3	Перспективные направлении использования фосфогипса…….	52
2.4	Использование фосфогипса для получения строительных материалов……..	53
3	Методическая часть……..	66
3.1	Метод пластической формования……	66
3.2	Метод полусухого прессования……	85
4.	Экспериментальная часть…….	87
4.1	Состав и свойства вторичного необогащенного каолина…….	87

4.2 Химико минералогический состав и технологические свойства фосфогипса Алмалыкского химического завода…… 91

4.3 Методы приготовления и исследования физико-химических свойств и фазового состава опытных образцов керамических масс…….. 95

4.4 Исследование синтеза и свойства керамических масс на основе каолиновых глин и фосфогипса…… 99

5. Технологическая часть……..……..... 103

5.1 Ассортимент и характеристика выпускаемой продукции 103

5.2 Основные параметры и размеры……... 103

5.3 Технические требование…… 105

5.4 Выбор сырьевой базы и энергоносителей……... 106

5.5 Характеристика топлива…… 109

5.6 Обоснование состава композиции ……... 110

5.7 Описание технологической схемы……... 110

6. Заключение……. 114

7. Список использованной литературы…… 115

8. Приложение..... 118

1. Введение

Проблема утилизации отходов носит глобальный характер, что и обусловило ее важность. Практически любое промышленное изделие "начинается" с сырья, добываемого из недр планеты или вырастающего на ее поверхности. На пути к промышленным предприятиям сырье что-то теряет, часть его превращается в отходы.

Подсчитано, что на современном уровне развития технологии 9% исходного сырья в конечном итоге уходит в отходы. Поэтому и громоздятся горы пустой породы, небо застилают дымы сотен тысяч труб, вода отравляется промышленными стоками, вырубаются миллионы деревьев.

Отходы, которые не используются (или не подлежат использованию), направляются на захоронение на полигоны-свалки.

Полигон для хранения твердых промышленных отходов представляет собой обычно заглубленный примерно на 10 м и огражденный насыпью во избежание попадания ливневых и талых вод земельный участок площадью от нескольких до десятков гектаров. Для предотвращения загрязнения грунтовых вод дно хранилища покрывают противофильтрационным экраном (несколько слоев полимерной пленки). Для контроля работы этого экрана и качества грунтовых вод в районе полигона бурят скважины с целью отбора проб воды на химический анализ. Полигон, как правило, огораживают полосами из деревьев и кустарников. Твердые отходы после их обезвоживания на заводских очистных сооружениях засыпают в хранилище самосвалами со специальной эстакады или с гребня ограждающей насыпи. После заполнения хранилища на выровненной поверхности устанавливают противофильтрационный экран [11].

Переработка промышленных отходов должна предшествовать их захоронению на полигонах-свалках для обеспечения экологической безопасности при их хранении, уменьшения первоначальных объемов.

Одновременно в процессе переработки из отходов можно извлечь ценные компоненты или получить новые материалы.

На сегодняшний день не существует промышленных отходов, которые нельзя было бы переработать тем или иным способом. Правда, при этом велики расходы энергии и себестоимость единицы массы переработанных отходов. Именно это сдерживает применение способов переработки и одновременно стимулирует разработку новых экологически и экономически эффективных технологий. Прогнозируется, что решение этой задачи при колоссальном количестве отходов и при всем ужесточающемся законодательстве во всех странах в области охраны окружающей среды приведет к созданию не только новой отрасли индустрии, но и к ее бурному развитию – своего рода «экопромышленному буму» [26].

Сколько производится в стране черных и цветных металлов, добывается угля и неметаллических полезных ископаемых, достаточно хорошо известно. А вот сколько та или иная отрасль производит при этом отходов - известно чаще всего только специалистам. Вот несколько цифр. При добыче угля ежегодно на поверхность земли из недр поднимают около 1 млрд. $м^3$ пустой породы. Строят из нее бесполезные пирамиды - терриконы. При этом впустую растрачиваются не только тысячи гектаров зачастую плодородных земель. Загрязняется атмосфера, терриконы "горят", ветер поднимает с их бесплодных склонов тучи пыли.

По данным ЮНЕСКО, ежегодно в мире при перепашке полей, строительных и других работах перемещается более 4000 $км^3$ почвы и грунта, извлекается из недр земли 120 млрд т руд, горючих ископаемых, строительных материалов (20 т сырья на каждого жителя планеты); общая площадь разрушенных земель составляет примерно 20 млн $км^2$, что больше совокупной площади, используемой сегодня в мире в сельскохозяйственных целях. Последнее обстоятельство обостряет продовольственную проблему, поскольку в мире ощущается дефицит

земли, пригодной для ведения сельского хозяйства и обеспечения продовольствием растущего населения планеты.[19].

С учетом демографической ситуации в мире и ее тенденции мировая система идет не к выходу из кризисной ситуации, а к углублению глобального экологического кризиса, составной частью которого является «мусорный кризис». Возрастание отходов производства и потребления – одна из актуальнейших экологических проблем современного мира.

Обосновать необходимость утилизации и переработки отходов производства не только с позиции охраны окружающей среды, но с точки зрения экономической выгоды, когда отходы являются дешевым сырьем.

В химической и нефтехимической промышленности образуются многочисленные твердые отходы, различающиеся по своему происхождению и составу. Ввиду большого многообразия этих отходов предложить обобщенную схему их утилизации и обезвреживания не представляется возможным, поэтому рассмотрим основные методы применительно к многотоннажным отходам производства.

Строгого, однозначного определения понятия «отходы производства» не сформулировано. Обычно под этим термином понимают разнообразные по составу и физико-химическим свойствам остатки, характеризующиеся потенциальной потребительской ценностью (пригодностью для полезного использования) и являющиеся по своей природе вторичными материальными ресурсами (ВМР), использование которых в материальном производстве, как правило требует определенных дополнительных операций с целью придания им необходимых свойств или четкой фиксации этих свойств.

Накопление значительных масс твердых отходов во многих отраслях промышленности обусловлено существующим уровнем технологии переработки соответствующего сырья и недостаточностью его комплексного использования. Удаление (транспортирование) отходов и их

хранение (устройство и содержание отвалов и шламонакопителей) являются дорогими мероприятиями. На металлургических производствах и углеобогатительных фабриках затраты на них составляют примерно 8-30% стоимости производства основной продукции. Между тем в отвалы и шламохранилища ежегодно поступают огромные массы вскрышных пород и отходов обогащения и переработки минерального сырья. В них накоплены различные горные породы (известняки, кварциты, доломиты, огнеупорные глины и др.), золошлаковые отходы, металлургические шлаки и другие материалы. Наряду с этим уровень оперативной утилизации отходов является низким: в хозяйственный оборот вовлекается только пятая часть шлаков цветной металлургии, 10-12% золошлаковых отходов, менее 4% отходов углеобогащения, что ведет к нарастанию массы складируемых отходов.

В то же время, значительная часть твердых отходов промышленных предприятий может быть эффективно использована в народном хозяйстве. Так, строительная индустрия и промышленность строительных материалов ежегодно добывают и потребляют около 3,5 млрд. т нерудного сырья, большая часть которого может быть заменена промышленными отходами. Задача утилизации промышленных отходов тем более актуальна, что организация производства продукции на их основе требует затрат в 2-3 раза меньших, чем для соответствующих производств на основе специально добываемого природного сырья. Кроме того, увеличение комплексности использования минерального сырья при одновременном решении задач защиты биосферы способствует сокращению потребления ряда его видов.

В настоящее время отсутствует общая научная классификация твердых отходов промышленности, охватывающая все их многообразие по тем или иным принципам, что объясняется широтой их номенклатуры даже в рамках одного предприятия.

На Земле каждый день накапливаются миллионы тонн техногенных отходов. Среди них особый интерес представляют гипсосодержащие отходы. Промышленность Узбекистана и стран СНГ насчитывает несколько десяток видов гипсосодержащих отходов.

Несмотря на то, что на большинстве предприятий стремятся к созданию мало- и безотходных технологий, на практике часто на 1 тонну полезной продукции образуется несколько тонн гипсу содержащих отходов. Самым распространенным гипсосодержащим отходом во всем мире является фосфогипс. В настоящее время накоплено значительное количество фосфогипс, который, как правило, хранится в отвалах. Необходимость транспортирования и хранения фосфогипс заметным образом усложняет эксплуатацию предприятий и даже при соблюдении всех требований органов санитарного надзора ухудшает санитарное состояние площадки завода и экологическую обстановку прилегающей к нему территории. Фосфогипс отравляет почву и водоемы содержащимися в нем растворимыми примесями фтора и фосфорной кислоты. Для создания отвалов фосфогипс приходится постоянно отчуждать большие участки земель, иногда обрабатываемые, причем эти площадки нередко превышают размеры промышленных площадок самих предприятий. [16].

Цель исследования являются разработка экологически безопасной технологии переработки фосфогипса при использовании последнего в качестве добавок керамического материала, а также определение направлений применения полученных при этом материалов в строительстве.

Фото №1. Керамический кирпич.

Закономерности свойств керамических образцов, содержащих фосфогипс, в зависимости от состава послужили основанием для разработки новых составов керамического кирпича на основе глины Ангренского месторождения и фосфогиса, что открывает широкие возможности практического использования отходов производства для получения керамических строительных материалов. [18].

2. Обзор литературных источников.

2.1 Отходы химической промышленности

Главной особенностью промышленных отходов является их крупнотоннажность. Так, в Узбекистане ежегодно образуются около 100 млн. т отходов, миллион тонн шлаков и золы тепловых электростанций и металлургических комбинатов и др. В этом отношении «впереди планеты всей» выступают США, где ежегодно производится не менее 11 млрд т твердых отходов (44 т на каждого жителя страны), за ними Канада, Австралия [20].

Существующие классификации многообразны. Так, твердые отходы классифицируют по отраслям промышленности (отходы химической, металлургической, топливной и других отраслей) или их группам, по конкретным производствам (например, отходы сернокислотного, содового и других производств), по тоннажности, степени использования, ценностным показателям, воздействию на окружающую среду, способности к возгоранию, коррозионному воздействию на оборудование и т. п.

Многообразие видов твердых отходов, значительное различие состава даже одноименных отходов в значительной степени усложняют задачи их утилизации, вызывая в ряде конкретных случаев необходимость изыскания своеобразных путей их решения.

Тем не менее, для большинства основных видов крупнотоннажных твердых отходов в настоящее время разработаны и частично реализуются экономически целесообразные технологии их утилизации [5].

На сегодняшний день поступление в окружающую среду химических загрязнителей техногенного происхождения значительно возросло. Это обусловлено множеством факторов: ростом энергопотребления, увеличением объемов промышленного производства, изготовлением товаров и материалов нового поколения. В связи с этим увеличивается и разнообразие отходов.

Обзор исследований, связанных с производством керамического кирпича на основе низкосортных глин (Al_2O_3 < 8,7-13,5%), показал, что известные решения зачастую приводили к незначительным результатам.

В связи с этим разработка шихты на основе низкосортных глин с модифицирующими добавками, позволяющей получить кирпич с высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками несомненно является актуальной задачей [21].

Цель работы заключается в повышении прочности при сжатии керамического кирпича на основе низкосортной глины месторождения

Владимирской области за счет применения модифицирующих добавок и изменений в технологических режимах производства.

Химическим отходам относятся:

- отходы лабораторий и остатки химикатов;
- неорганические и органические растворители;
- неорганические и органические кислоты;
- отходы нефтепереработки, промышленные масла;
- щелочи, электролиты, гальваношламы;
- сложные органические растворы патологоанатомических и судебно-медицинских учреждений;
- отходы фармацевтической промышленности;
- просроченные химические препараты образовательных учреждений;

В составе химических отходов содержатся активные реагенты, а также их смеси, представляющие значительную экологическую опасность и опасность для здоровья человека. Выброс таких отходов в окружающую среду грозит развитием множества различных заболеваний, поэтому необходимо производить их деактивацию на специальном оборудовании. Утилизирование химических отходов должно проводиться исключительно организациями, которые имеют лицензию на проведение данного вида деятельности. Причем необходимо учитывать, что химические отходы, кроме всего прочего, представляют опасность и для тех, кто работает с ними, они могут создавать угрозу во время их сбора, хранения и неправильной транспортировки.

Для утилизации химических отходов должно использоваться специализированное оборудование, автомобили и контейнеры. Работу по утилизации может выполнять только квалифицированный персонал, имеющий соответствующий опыт работы и прошедший специальное обучение.

Вся ответственность за проведение утилизации химических отходов лежит на руководителе предприятия, на котором оно произведено. Несоответствующее захоронение химических отходов, выброс их в окружающую среду или систему канализации влечет за собой не только административную, но и уголовную ответственность. [27].

Известны три способа хранения промышленных отходов: в шламохранилищах, на полигонах, закачка в глубинные горизонты.

Шламохранилища - это специально построенные наземные сооружения, предназначенные для хранения и отстаивания малотоксичных шламов IV и V групп опасности. Они оборудованы специальной дренажной системой для отвода воды, а их дно и берега изолированы водонепроницаемым слоем из уплотненной глины, полимерных материалов или битума. Шламохранилища — открытые сооружения, с поверхности которых происходит постоянное выделение газообразных соединений в атмосферу.

Санитарную земляную засыпку отходов осуществляют как в специально подготовленные ямы, так и путем наземного складирования. Основным условием эксплуатации таких сооружений является уплотнение отходов и ежедневная засыпка их слоем грунта. При хранении отходов происходит их анаэробное разложение с выделением CH_4 и CO_2, которые отводят через хлорвиниловые трубы, очищают на активированном угле, компримируют и подают в общую газовую сеть.

Строительство и эксплуатация полигонов проводится в соответствии со СНиП 2.01.28-85. Полигоны являются природоохранным сооружением и предназначены для централизованного сбора, обезвреживания и захоронения токсичных промышленных отходов. В состав полигона входят: завод по обезвреживанию отходов, участок захоронения отходов, гараж специализированного автотранспорта.

Участок захоронения представляет собой территорию, предназначенную для размещения специально оборудованных карт (котлованов), в которые складируются токсичные твердые отходы.

Завод по обезвреживанию токсичных отходов предназначен для сжигания и физико-химической переработки отходов в целях их обезвреживания или понижения токсичности, перевода в нерастворимую форму или сокращения объема отходов.

Приему на полигон подлежат только токсичные отходы I, П, III классов опасности, перечни которых в каждом конкретном случае согласовываются с муниципальными органами и службами. Приему на полигон не подлежат: отходы, для которых разработаны эффективные методы извлечения металлов или других ценных веществ, радиоактивные отходы, нефтепродукты, подлежащие регенерации.

В состав завода по обезвреживанию токсичных промышленных отходов входят:

• цех термического обезвреживания твердых, жидких горючих и хлорсодержащих отходов;

• цех физико-химического обезвреживания твердых и жидких негорючих отходов;

• отделение обезвреживания ртутных и люминесцентных ламп.

Термическое обезвреживание отходов. Твердые отходы первоначально измельчают, а потом сжигают в печи при температуре не ниже 1000 °С(при наличии галогенсодержащих соединений - 1200 °С). После печи расположена камера дожигания, в которой при дополнительной подаче топлива и воздуха и при более высокой температуре (1200-1450 °С) достигается полное окисление продуктов неполного сгорания. После завершения процесса отходящие газы проходят очистку, образующийся плав минеральных солей выводится на захоронение. Цех физико-химического обезвреживания имеет несколько отделений. В отделении обезвреживания цианосодержашие отходы растворяют и обрабатывают

гипохлоритом. Цианиды (CN^-) окисляются и переходят в цианаты (CNO^-), токсичность которых в 1 000 раз меньше, чем обрабатываемых отходов.

В отделении обработки гальванических отходов находятся линии по переводу токсичных металлов в менее токсичные соединения или по получению труднорастворимых соединений. Например, в хромсодержащих гальванических стоках хром находится в виде C^{6+} (ПДК 0,02 мг/л). Установка по обезвреживанию включает в себя ряд аппаратов, в которых проводят восстановление Cr^{6+} раствором серной кислоты и железного купороса до Cr^{3+} (ПДК 0,07 мг/л). Далее раствор обрабатывают щелочным реагентом, получают осадок $Cr(OH)_3$, который передают на захоронение.

Токсичные неорганические отходы подвергают полимеризации с карбамидоформальдегидными смолами. Этот метод универсален. Капсулирование неорганических токсичных отходов производят с применением полибутадиеновых и полиэтиленовых изолирующих слоев. Процесс достаточно дорогостоящий и требует специального оборудования. [28].

При выборе метода ликвидации твердых отходов необходимо учитывать:

• объем и состав отходов;

• месторасположение промышленного предприятия;

• обеспеченность района энергией;

• наличие оборудования и транспортных возможностей.

Часто для крупнотоннажных твердых отходов применяют различные комбинированные методы утилизации.

Пример. При производстве калийных удобрений — одной из основных экспортных продукций химической промышленности — образуются два вида отходов — глинисто-солевые шламы и галитовые отходы.

Глинисто-солевые шламы представляют собой суспензию нерастворимого осадка в минерализованном рассоле концентрацией 200

г/л (отношение Ж:Т (жидкой фазы к твердой) = 1,7 - 2,5). Состав рассола (масс. %): КС1- 10 - 11; NaCl - 20 - 22. Твердая фаза - мелкодисперсная, состоящая на 70 % из частиц размером 20 мкм.

Если из глинистого шлама удалить водорастворимые соли и большую часть воды, то его состав оказывается близким к составу мергелей, которые являются сырьем для получения строительных материалов. Однако в настоящее время ни один из способов утилизации глинистых шламов в промышленности не реализован. Этот вид отходов подается для хранения в шламохранилища.

Галитовые отходы являются побочным продуктом основной стадии производства. Количество хлорида натрия в природном сильвините очень велико (до 80 %). При переработке хлорид натрия уходит в отвал. Состав галитовых отходов, масс. %: NaCl - 92 - 96; КС1 - 1,2 - 2,5; $CaS0_4$ - 0,6 - 2; $MgCl_2$ - 0,05 - 0,2; нерастворимый осадок - 0,3 - 3. Влажность - 5-10%.

Некоторое количество галитовых отходов без дополнительной обработки может быть использовано в дорожном и коммунальном хозяйстве, а также горнорудной промышленности. Однако потребность в этих отраслях не превышает 30 - 35 % от общего количества производимых отходов. Остальная их часть должна быть переработана или утилизирована. Одной из перспективных областей использования галитовых отходов является переработка их на техническую и пищевую поваренную соль. Трудность получения пищевой поваренной соли заключается в том, что при флотационном методе переработки сильвинита в отходах остаются фотореагенты. В качестве них используют органические жирные амины. Поэтому необходимо вводить дополнительные операции для очистки поваренной соли от органических веществ.

Помимо утилизации галитовых отходов применяют также и другие методы ликвидации. В Германии, например, складирование в отвалы занимает 36 % от общего числа ликвидируемых отходов, растворение и

закачка в поглощающие горизонты - 40 %, подземное захоронение в выработанное шахтное пространство - 24 %.

Более совершенным способом складирования галитовых отходов является метод захоронения их в выработанных шахтных пространствах. [27].

Основным требованием, предъявляемым к отходам, является содержание в них влаги менее 3 %. Обезвоживание производят на мощных высокопроизводительных центрифугах. Материал охлаждают воздухом до температуры $30^{\circ}C$, подают на вход шахты и засыпают в трубу. Отходы, выходящие из трубы с высокой скоростью, отклоняются перегородкой в горизонтальном направлении и транспортируются в заполняемое пространство ленточным конвейером или рельсовыми вагонетками. В отвесные шахтные пространства материал можно подавать с помощью желобковых отверстий.

По расчетам академика И.В. Петрянова-Соколова, только 2 % добываемых природных материалов вовлекается в промышленное производство, остальное становится отходами. По другим расчетам, используемые компоненты составляют не более 50 % извлекаемого сырья. Но и эта цифра свидетельствует о появлении и накоплении огромного количества вещества, изъятого из естественных условий нахождения в геосфере, преобразованного и превращенного в отходы [12].

2.2 Основные направлении использование отходов химический промышленности.

Принципиально возможно использование промышленных отходов в следующих основных направлениях:

1. Рекультивация ландшафтов, планировка территорий, отсыпка дорог, дамб и т. п., для чего используют скальные породы, галечник, гравий, песок, доменные шлаки и другие виды твердых промышленных отходов. Реализация этого экономически выгодного направления утилизации

отходов, тем не менее незначительная – всего в этих целях используется примерно 10 % объема имеющихся отходов.

2. Использование отходов в качестве сырья при производстве строительных материалов:

- как пористые заполнители бетона, строительной керамики, кладочных растворов (пустая горная порода, галечник, песок);
- как сырье для производства белого цемента, строительной извести и стекла (породы, содержащие мел $CaCO_3$), портландцемента (глинистые сланцы), керамзита (пластичные глины), силикатного и строительного кирпича (золошлаковые отходы тепловых электростанций и металлургических заводов) и т. д. Промышленность строительных материалов – единственная отрасль, в значительных масштабах использующая многотоннажные отходы производства.

3. Вторичное использование отходов в качестве исходного сырья, поскольку некоторые отходы по своим свойствам близки к природному сырью для получения определенного вещества или сырья для получения новых видов продукции. В первом случае реализуется принцип малоотходной или безотходной технологии производства (рис. 1), например производство графита из графитовых руд и образующейся при этом графитовой копоти.

Рис. 1. Схема безотходного технологического процесса

Во втором случае таким образом можно, например, получать серную кислоту: при обогащении угля с целью снижения в нем содержания серы образуется серный колчедан FeS_2 термическая обработка серного колчедана совместно с другим крупнотоннажным отходом – сульфатом железа $FeSO_4$ – позволяет получить диоксид серы:

$FeSO_4 + 3FeS_2 + 8O_2 = 7SO_2 + 2Fe2O_3$, и в дальнейшем – серную кислоту.

4. Использование отходов в сельском хозяйстве в качестве удобрения или средства мелиорации. Например, разработаны технологические процессы получения из Фосфогипс (крупнотоннажный отход некоторых химических производств, содержащий в %: гипс – 80–90, фосфорную кислоту – 0,5–0,6, глину – 5–6) ценного химического удобрения – сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$, а также извести для химической мелиорации солонцовых почв. Известковые мелиоранты (поглотители) кислых почв получают также из золошлаковых отходов металлургии, отходов бумажной, кожевенной и других отраслей производства.

Применение отходов промышленности в сельском хозяйстве имеет свои сложности. Это связано с тем, что в них в зависимости от исходного сырья могут находиться тяжелые металлы, мышьяк, фтор, селен и другие вредные элементы.

5. Использование в качестве топлива в промышленности и быту отходов лесной и деревообрабатывающей отраслей промышленности, некоторых отходов сельского хозяйства.

Разновидностью термического метода является плазменный, при котором высокие температуры (выше 3000 К) позволяют обезвреживать широкий спектр токсичных и особотоксичных веществ, среди них различные отравляющие вещества (в том числе боевые), пестициды, диоксины и др.

Еще одним перспективным направлением термической технологии является пиролиз – разложение отходов под действием высокой температуры без доступа воздуха. Преимущества этой технологии –

возможность получения газа для технологических и бытовых целей, а в ряде случаев новых продуктов (масла, смолы), пригодных к использованию; резкое сокращение затрат на систему очистки отходящих газов за счет снижения их объемов (в 3–4 раза); достаточная экологическая чистота и безопасность; низкое энергопотребление на единицу объема перерабатываемого вещества, особенно в случае применения СВЧ-нагрева [6].

В результате физико-химической технологии переработки некоторые отходы используются как сырье для получения полезного продукта.

В промышленно развитых странах эту технологию применяют для переработки:

- отходов резинотехнической промышленности (автомобильные покрышки, резиновые шланги и рукава и др.) в резиновую крошку, используемую в дорожном строительстве (например, шумопоглощающий «шепчущий асфальт», которым покрыты многие автомагистрали Австрии);
- широко используемых полимерных материалов (новая отрасль промышленности по переработке такого вида отходов обеспечивает их 100%-

ю переработку в сырье для повторного использования);

- определенных видов промышленных отходов в удобрения, строительные материалы.

При переработке каждого вида отходов этим методом приходится разрабатывать индивидуальную технологию. В связи с этим с точки зрения экологизации промышленного производства при создании нового материала, находящего широкое применение, желательно одновременно разрабатывать и технологию его утилизации [7].

Строительная керамика – большая группа керамических изделий, применяющихся при строительстве жилых и промышленных зданий и сооружений. Керамические стеновые изделия – один из наиболее древних искусственных материалов, их возраст около 5 тыс. лет. Они отличаются

своей долговечностью, высокими художественными характеристиками, кислотостойкостью и полным отсутствием токсичности. Применение глины для изготовления посуды и других керамических изделий было известно уже в глубокой древности, за несколько тысяч лет до нашей эры. Ассирийцы и египтяне уже были знакомы с обжигом керамических изделий и приготовлением цветной глазури. В древней Греции и Риме керамическое производство также было весьма развито. При археологических раскопках на территории Европы и Азии были найдены керамическая посуда, вазы, различные украшения, относящиеся к IV-V векам. Лучшими образцами древнерусского керамического производства могут служить украшения старинных русских соборов X-XIII веков. Начало строительства кирпичных зданий в Москве относится к началу XIV века (1326 -1333 гг.). Применение экскаваторов для добычи глины, механизированного транспорта, мотовозной тяги для доставки глины, полуавтоматической резки сырца вытесняло ручной труд, способствуя повышению производительности труда, улучшению качества продукции и росту ее выпуска. Производство строительной керамики является важной отраслью народного хозяйства. В последние десятилетия созданы механизированные заводы с объемом производства в 50-100 млн. штук в год, оснащены мощными глинообрабатывающими и формующими машинами, механизированными экономичными сушилками и печами. В настоящее время предусматривается преимущественное развитие производства изделий, обеспечивающих снижение металлоёмкости, стоимости и трудоёмкости строительства, веса зданий, сооружений и повышение их теплозащиты, развитие мощности по производству строительных материалов с использованием золы и шлаков тепловых электростанций, металлургических и фосфорных шлаков, отходов горнодобывающих отраслей промышленности и углеобогатительных фабрик, техническое перевооружение производства кирпича на базе новейшей техники. Строительный керамический кирпич является самым

распространённым местным стеновым материалом, позволяющим экономить дефицитные металлы, цемент, а также транспортные средства. В общем балансе производства и применения стеновых материалов керамический кирпич занимает более 30 %. Кирпич, накапливая солнечную энергию, медленно и равномерно отдает тепло, что защищает от чрезмерного нагревания летом и сохраняет тепло зимой. Кирпичная стена «дышит», пропуская испарения сквозь свою толщу. В результате в помещениях поддерживается уровень равновесной влажности В данный момент в производстве строительного керамического кирпича сосредоточено внимание на совершенствовании технологии, улучшении качества выпускаемой продукции и расширении ассортимента. При строительстве новых предприятий предусматривается установление автоматизированных и высокомеханизированных технологических линий на базе современного отечественного и импортного оборудования. Осваивается выпуск эффективной пустотелой продукции, которая должна постепенно заменять традиционный полнотелый кирпич. Это позволит не только экономить сырьё, но и уменьшать толщину и массу наружных стен без снижения их теплозащитных свойств, а также создавать облегчённые конструкции панелей для индустриализации строительства. Расширение ассортимента и, в частности, производство эффективных изделий с увеличением размеров и уменьшением средней плотности до 1250-1350 $кг/м^3$ и менее за счёт рациональной формы и увеличения количества пустот снизит расход материалов на $1м^2$ наружных стен на 20-30%. На действующих заводах наряду с дальнейшей механизацией и автоматизацией производства кирпича будут всемерно улучшаться его качество и повышаться прочностные свойства, требующиеся для строительства зданий повышенной этажности и специальных сооружений. Применение в строительстве кирпича высоких марок в несущих конструкциях позволяет уменьшить его расход на 15-30 %. Необходимо более широко развивать производство лицевого кирпича, позволяющего

исключать оштукатуривание зданий и улучшать их архитектурный вид. Улучшение качества продукции вызывает необходимость повышения культуры производства, более строгого соблюдения технологических параметров по всем переделам, улучшения обработки, рациональной шихтовки путём ввода различных добавок, в том числе отходов других отраслей промышленности. [8;9;10].

2.2.1.Переработка отходов производства органических продуктов и изделий на их основе

В настоящее время основным сырьем для производства органических продуктов служат различные виды горючих ископаемых я древесины.

Наибольшие количества твердофазных отходов образуются в ряде технологических процессов в нефтепереработке, коксохимии, нефтехимическом и органическом синтезах, производствах резиновых технических изделий, пластических масс и других полимерных материалов. Кроме того, большую массу составляют отходы потребления отдельных видов продукции названных производств, например различные пластмассовые изделия и автомобильные покрышки, изношенные в процессе эксплуатации. Методы переработки и утилизации отходов потребления и производственных отходов в целом ряде случаев- аналогичны.

В нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности одним из основных твердофазных отходов являются кислые гудроны, образующиеся в процессах сернокислотной очистки ряда нефтепродуктов (масел, парафинов, керосино-газойлевых фракций и др.) и при производстве сульфонатных присадок, синтетических моющих средств, флотореагентов. Кислые гудроны представляют собой смолообразные высоковязкие массы различной степени подвижности, содержащие в основном серную кислоту, воду и

разнообразные органические вещества. Содержание органических веществ находится в пределах от 10 до 93 %.

Объемы кислых гудронов весьма значительны. Их выход в нашей стране оценивается примерно в 300 *тыс.т/год*. Степень использования этих отходов не превышает 25 %, что приводит к сосредоточению весьма значительных их масс в заводских прудах-накопителях (амбарах).

По содержанию основных веществ кислые гудроны обычно разделяют на два вида: с большим содержанием кислоты (≥50 % моногидрата) и с высоким содержанием органической массы (≥50 %). Состав кислых гудронов определяет возможные направления их использования. Они могут быть переработаны в сульфат аммония, использованы в виде топлива (непосредственно или после отмывки содержащейся в них кислоты) или в качестве реагента для очистки нефтепродуктов. Однако сложность технологии сульфата аммония на базе кислых гудронов и ограниченность его сбыта, а также необходимость больших затрат на очистку отходящих газов и жидких отходов при использовании кислых гудронов соответственно в качестве топлива и агента очистки нефтепродуктов являются существенными препятствиями для широкой промышленной реализации этих процессов.

Более перспективной является переработка кислых гудронов с целью получения диоксида серы, высокосернистых коксов, битумов и некоторых других продуктов. Так, при переработке кислых гудронов в диоксид серы с целью получения серной кислоты к ним обычно добавляют жидкие производственные отходы - растворы отработанной серной кислоты, выход которых в стране составляет более 350 *тыс.т/год*. Получаемую смесь легче транспортировать и распылять форсунками. Термическое расщепление смеси кислых гудронов и отработанной серной кислоты проводят в печах сжигания

при $800-1200^{\circ}C$. В этих условиях происходит образование диоксида серы и полное сжигание органических веществ. За рубежом по этому принципу функционирует ряд установок производительностью 700-850 *m/cym* 98-99 % ной серной кислоты или олеума. Работают такие установки и в нашей стране.

Органическая часть кислых гудронов включает различные сернистые соединения, смолы, твердые асфальтообразные вещества - асфальтены, карбены, карбоиды и другие компоненты» что позволяет перерабатывать их в битумы, широко используемые в качестве дорожно-строительных материалов. При нагревании кислых гудронов присутствующие в их составе сульфо- соединения и свободная серная кислота расщепляются и, окисляя органическую часть, вызывают уплотнение массы с образованием гетерогенной смеси с высоким содержанием карбо- идов. С целью получения гомогенной битумной массы переработку кислых гудронов ведут в смеси с прямогонными гудрона- ми (смолистые массы, получающиеся после отгона из нефтей топливных и масляных фракций); при этом реакции уплотнения (за счет уменьшения концентрации окислителя и свободных радикалов от разложения сернистых соединений) идут менее глубоко с образованием смол и асфальтенов.

Способность кислых гудронов легко разлагаться при температуре $160-350^{\circ}C$ с образованием диоксида серы и высокосернистого кокса широко используют в промышленности для получения этих продуктов. Принципиально переработка кислых гудронов по этому направлению может осуществляться как с получением высокосернистого кокса и богатого по SO_2 газа (для предприятий, имеющих необходимые мощности по переработке последнего), так и с получением преимущественно высокосернистого кокса. В последнем случае перед коксованием кислые гудроны следует подвергать нейтрализации при помощи щелочных отходов или

реагентов с таким расчетом, чтобы обеспечивалась нейтрализация кислых продуктов, возникающих при коксовании.

Наибольшее распространение в промышленности нашли установки низкотемпературного разложения кислых гудронов на коксовом теплоносителе. Наряду с кислыми гудронами на таких установках можно разлагать и растворы отработанной серной кислоты при условии их предварительного смешивания с богатыми по содержанию органических веществ кислыми гудронами или нефтяными остатками.

Существенные недостатки промышленной реализации процесса, согласно описанной выше технологии (сильная коррозия отдельных аппаратов, сложность нагрева и транспортирования твердого теплоносителя и др.), вызвали предложения, связан-' ные с использованием для разложения кислых гудронов и коксования получаемых при этом органических остатков жидких теплоносителей (нефтяных остатков, газойлевых фракций коксования, органических остатков кислых гудронов). Проведенные лабораторные разработки подтвердили возможность промышленной реализации такого процесса. В лабораторных условиях исследована также возможность проведения процесса коксования кислых гудронов после их предварительной нейтрализации.

Высокосернистый нефтяной кокс, получаемый на установках коксования, может быть использован в ряде пирометаллургических процессов цветной металлургии в качестве сульфидирующего (вместо специально добываемых серосодержащих веществ - пирита, гипса и т. п.) и восстановительного агента, в некоторых производствах химической промышленности (для получения Na_2S, CS_2) и в других целях. Промышленная реализация процессов получения высокосернистых нефтяных коксов на базе кислых гудронов начинается и в нашей стране. Проводятся исследования по

сепарации кислых гудронов (экстракцией, адсорбцией) с целью раздельного использования кислотной и органической частей этих многотоннажных отходов.

Трудности, связанные с утилизацией кислых гудронов, привели к реализации в нефтеперерабатывающей промышленности отдельных элементов и принципов безотходной технологии. Широко внедряются, в частности, более прогрессивные способы очистки нефтепродуктов - экстракция (очистка селективными растворителями), гидрообессеривание, адсорбция.

Твердые примеси, присутствующие в перерабатываемых и вспомогательных материалах на заводах нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, и ряд других веществ приводят к образованию такого распространенного вида отходов, как нефтяные шламы. Выход их составляет около 7 *кг* на 1 *т* перерабатываемой нефти, что приводит к скоплению огромных масс этих отходов в земляных амбарах нефтеперерабатывающих заводов. Такие шламы представляют собой тяжелые нефтяные остатки, содержащие в среднем 10-56 % нефтепродуктов, 30-85 % воды и 1,3-46 % твердых примесей. При хранении в шламонакопителях (амбарах) такие отходы расслаиваются с образованием верхнего слоя, в основном состоящего из водной эмульсии нефтепродуктов, среднего слоя, включающего загрязненную нефтепродуктами и взвешенными частицами воду, и нижнего слоя, около 3/4 которого приходится на влажную твердую фазу, пропитанную нефтепродуктами.

Использование нефтяных шламов возможно по нескольким направлениям. В частности, при обезвоживании и сушке этих отходов возможен их возврат в производство с целью последующей переработки по существующим схемам в целевые продукты. Возможно также использование их как топлива, однако это связано с большими материальными затратами.

В случае использования нефтяных шламов для получения горючего газа вода, равномерно распределенная в нефтепродуктах и тесно с ними связанная, служит активной химической средой: при термической переработке шламов она взаимодействует с топливом более эффективно, чем пар, используемый в подобных процессах. Кроме того, в присутствии воды значительно снижается сажеобразование. Промышленная реализация процесса газификации также требует больших капитальных затрат, что сдерживает его широкое применение.

К нефтяным шламам можно добавлять негашеную известь (5-50 %) и после высушивания получаемой массы в течение 2-20 сутки в естественных условиях использовать ее как наполнитель и для подсыпки при нивелировке поверхности в строительстве, поскольку выщелачиваемость такого материала незначительна.

Самым распространенным способом утилизации и обезвреживания нефтяных шламов является их сжигание в печах различной конструкции (камерных, кипящего слоя, барабанных и др.). Для сжигания таких отходов, содержащих не более 20 % твердых примесей, широко используются печи кипящего слоя.

При сжигании нефтяных шламов, содержащих до 70 % твердых примесей, большое распространение получили вращающиеся печи барабанного типа, позволяющие сжигать отходы различного гранулометрического состава.

Производительность установки составляет 1,3-3,0 *т/ч* нефтяных шламов, что в 2-4 раза превышает производительность описанной выше установки с печью кипящего слоя. Сжигание отходов на современном нефтехимическом комбинате оптимальной мощности может обеспечить работу силовой станции мощностью 1 *млн. кВт*.

2.2.2. Переработка отходов процессов газификации топлив.

Большие массы твердых отходов образуются в коксохимической, сланце- и торфоперерабатывающей промышленности, а также в ряде производств химической промышленности, связанных с газификацией топлива. Так, при термической переработке сланцев в камерных печах образуется около 1,7 *млн.т/год* коксозольного остатка. Из них около 15 % используют в качестве добавки при производстве цемента, а остальную массу вывозят в отвалы. Там же складируется и зола газогенераторов и установок с твердым теплоносителем.

Помимо минеральных и угольно-минеральных отходов в этих отраслях промышленности образуются значительные количества вязких отходов, содержащих органические массы: фусы (осмоленная твердая фаза процессов термической переработки топлив), гудроны и др. Только на сланцеперерабатывающих предприятиях образуется около 40 *тыс. т/год* смоляных фусов, в перспективе их выход достигнет 150 *тыс.т/год*. Основную массу фусов не используют и направляют в отвалы.

Фусы образуются в результате обволакивания смолой, содержащейся в парогазовой смеси, летучей твердой фазы (угольной, сланцевой, торфяной пыли) при термической переработке твердого топлива в камерах коксования или газогенераторах. При коксовании угля, например, фусы осаждаются во время отстаивания конденсата газовой фазы (вследствие отличия их плотности от плотности надсмольной воды и смолы), их периодически выводят из декантера. При пониженных температурах фусы застывают в хрупкий материал. Вследствие частичного растворения угольной пыли или компонентов пылевидных сланцев (торфа) в смоле и физического состояния получаемых материалов разделение фусов на составляющие представляет сложную для практической реализации задачу.

Основными направлениями утилизации фусов являются их частичный возврат в газогенераторы с целью дополнительной переработки вместе с исходным топливом, добавление с той же целью в шихту для коксования, сжигание вместе с твердым топливом в топках котлов ТЭЦ, извлечение из фусов смолы.

В системах очистки генераторных газов газогенераторных станций, работающих на буром угле и торфе, образуются значительные количества сильно загрязненных и обводненных смол. Такие отходы можно со значительным экономическим эффектом возвращать на повторную газификацию в газогенераторы. При этом легкая наиболее ценная часть смолы возгоняется, что улучшает качество смолы, улавливаемой в конденсационной аппаратуре газоочистки. Кроме того, в результате перегонки (крекирования) обводненной смолы увеличивается содержание CO_2, C_nH_m, CH_4 и H_2 в газе при одновременном снижении содержания N_2 и CO. При подаче смолы в газогенератор происходит увеличение сопротивления слоя на 15-20 %. Положительный эффект от подачи смолы достигается при условии введения ее струей в верхнюю часть реакционной зоны газогенератора.

При взаимодействии смолистых продуктов коксового газа с серной кислотой в процессе получения сульфата аммония в качестве отхода образуется кислый гудрон. Его выход зависит от степени очистки газа и содержания смолы в надсмольных водах, подающихся в аммиачные колонны. Кислые смолистые отходы в виде густых темных масс получаются также при очистке сырого бензола или его фракций от сернистых и непредельных углеводородов концентрированной серной кислотой в бензольно-ректификационных отделениях коксохимических и сланцеперерабатывающих производств. При растворении в бензоле отдельных продуктов сульфирования последние выделяются в процессе дальнейшей ректификации в виде кубовых остатков.

Использование гудронов возможно по нескольким направлениям: в качестве добавок (после нейтрализации) к шихте для коксования (газификации), для производства вяжущих материалов (битумов) разных марок, получения SO_2 с последующей переработкой его в серную кислоту или другие продукты. Кубовые остатки ректификации сырого бензола могут быть использованы в качестве компонента дорожных гудронов, для получения сажи и стирольно-инденовых смол.

В процессах газификации жидких топлив с целью получения синтез-газов для производства спиртов и аммиака при очистке газов от сажи образуются сажевые пульпы, представляющие собой (при концентрации сажи более 10%) кашицеобразные массы, поступающие в отвалы. Для предотвращения пыления отвалов сажу захороняют под слоем воды, а после заполнения отвалов засыпают слоем грунта.

Использование таких сажевых отходов возможно по ряду направлений, в частности в качестве компонента котельных топлив и для повторной переработки в процессах газификации.

При отсутствии возможности использования и складирования сажевых отходов их сжигают. [22].

2.2.3.Переработка отходов производств материалов изделий на основе резины.

Наиболее значительными по масштабам образования твердыми производственными отходами промышленности резиновых технических изделий являются невулканизированные и вулканизированные резиновые и резинотканевые материалы, образующиеся на стадиях приготовления резиновых смесей и заготовок, вулканизации и обработки готовых изделий, включая различные

виды брака. Объемы этих отходов в нашей стране не превышают в сумме нескольких десятков тысяч тонн в год.

Наиболее ценными компонентами отходов являются каучуки и ткани, по содержанию и качеству которых различные виды, отходов неравнозначны (содержание каучука в отдельных видах отходов достигает 50 % и более). Основную массу отходов производства резиновых технических изделий (наименее ценную их часть) вывозят на свалки или сжигают. Примерно 20-30 % текущего выхода отходов (60 % для невулканизированных) используют в основном на самих предприятиях - для изготовления изделий широкого потребления (резиновых ковров и трубок различного назначения, шифера, рукавиц, фартуков и др.) и резиновой крошки.

Аналогичными по составу являются изношенные автомобильные (авиационные, тракторные и др.) пневмошины (покрышки), различные резиновые технические изделия (транспортерные ленты, рукава и др.) и предметы личного пользования (в основном обувь). Полностью изношенные автопокрышки, потерявшие в процессе их эксплуатации 15-20 % своей начальной массы, заключают в себе около 75 % израсходованных на их производство каучука и других ценных ингредиентов, которые могут быть с выгодой возвращены народному хозяйству.

2.2.4. Переработка отходов производства кальцинированной соды.

При производстве кальцинированной соды аммиачным методом на 1 т продукции в качестве основного отхода образуется 8-12 $м^3$ дистиллерной жидкости, содержащей 200-250 $кг/м^3$ сухого остатка. Складирование этих отходов организуют в специальных шламонакопителях (белых морях), занимающих 300-350 и более гектаров земельных участков в районе расположения содовых

заводов. При хранении отходов в шламонакопителях с течением времени происходит их постепенное обезвоживание.

Твердый остаток дистиллерной жидкости (дистиллерный шлам) в сухом виде представляет собой светло-серую массу плотностью около 970 *кг/м*^{3}, на 70-80 % состоящую из частиц размером 0,1-0,2 *мм*. Его состав зависит от качества используемых в содовом производстве сырьевых материалов, некоторых технологических и других факторов. Например, в сухом дистиллерном шламе Стерлитамакского ПО «Сода», образование которого оценивается величиной, превышающей 500 *тыс.т/год*, содержится 56,7-75,5 % $CaCO_3$, 5,2-15,7 % $Ca(OH)_2$, 0,7-6,8 % $CaSO_4$, 0,03-10,4 % $CaC1_2$, 4,75-15,0 % SiO_2, 3,21-7,61 % R_2O_3 и другие компоненты.

Таким образом, твердый остаток дистиллерной жидкости включает ряд оксидов, представляющих собой части соединений силикатных систем, обладающих вяжущими свойствами, что указывает на принципиальную возможность получения вяжущих материалов на основе этих отходов содового производства. При этом недостаток в дистиллерном шламе кремнеземистого компонента требует его компенсации, например, кварцевым песком.

В Республике Узбекистан разработаны различные варианты технологии вяжущих материалов на основе дистиллерных шламов содовых производств. В соответствии с наиболее простым из них дистиллерный шлам, влажность которого составляет 25-30 %, экска-ватором отбирают из шламонакопителя, подсушивают и затем измельчают с кварцевым песком (82,2-86,3 % SiO_2) в шаровой мельнице. Получаемый при этом продукт представляет собой бесклинкерный вяжущий материал автоклавного твердения с достаточно сложным химическим составом. Однако из-за низкой активности исходного дистиллерного шлама, содержание активных CaO и MgO в котором составляет 12-14 %, получаемые на основе

такого вяжущего изделия обладают невысокой прочностью, примерно соответствующей маркам 200-230. Обеспечение стабильных прочностных характеристик, кроме того, осложнено непостоянством состава дистиллерного шлама, затрудняющим оптимизацию состава получаемого вяжущего материала.

Включение в технологию стадии обжига сырьевых материалов при $800-1050^{\circ}C$ позволяет устранить перечисленные недостатки: при оптимальном режиме обжига получаемый продукт характеризуется содержанием активных CaO и MgO ≥40 %, что обеспечивает возможность достижения прочности затвердевшего камня на его основе, соответствующей марке вяжущего 500.

В опытно-промышленных масштабах на основе дистиллерного шлама содового производства на Стерлитамакском ПО «Сода» реализована технология автоклавного вяжущего из- вестково-белитового типа, характеризующегося высокими физико-механическими свойствами, относительной простотой производства и высокой эффективностью применения. По существу она мало отличается от традиционной технологии производства известково-белитовых вяжущих материалов и включает совместную сушку дозируемых дистиллерных шламов (кальциевый карбонатный компонент) и кварцевого песка (кремнеземистый компонент) с последующим обжигом высушенной смеси. Продуктом обжига является серый сыпучий материал с размерами зерен 1-2 *мм*. Его ох-лаждают в барабанном холодильнике до 90°Си отправляют на склад готовой продукции. На основе получаемого вяжущего на Стерлитамакском заводе строительных материалов организовано производство силикатного кирпича по традиционной (как при использовании извести) технологии.

Таким образом, имеющийся производственный опыт указывает на эффективность утилизации дистиллерных шламов содовых

производств в качестве сырья для производства бесцементных вяжущих материалов.

Наряду с перечисленными направлениями утилизации дистиллерных шламов содовых производств перспективным считают их использование (через бесцементное вяжущее) для замены цемента при приготовлении тампонажных материалов, для производства асфальтобетонов (в качестве активизатора гидратации и наполнителя) и по некоторым другим технологическим направлениям.

2.2.5.Переработка отходов неорганических производств

В основной химической промышленности - промышленности тяжелого неорганического синтеза наибольшее количество твердых отходов образуется в непрерывно развивающихся производствах серной кислоты, минеральных удобрений и кальцинированной соды. Серная кислота, сфера использования которой настолько широка, что трудно назвать отрасль промышленности, где бы она не находила применения, принадлежит к крупнотоннажным продуктам основной химической промышленности.

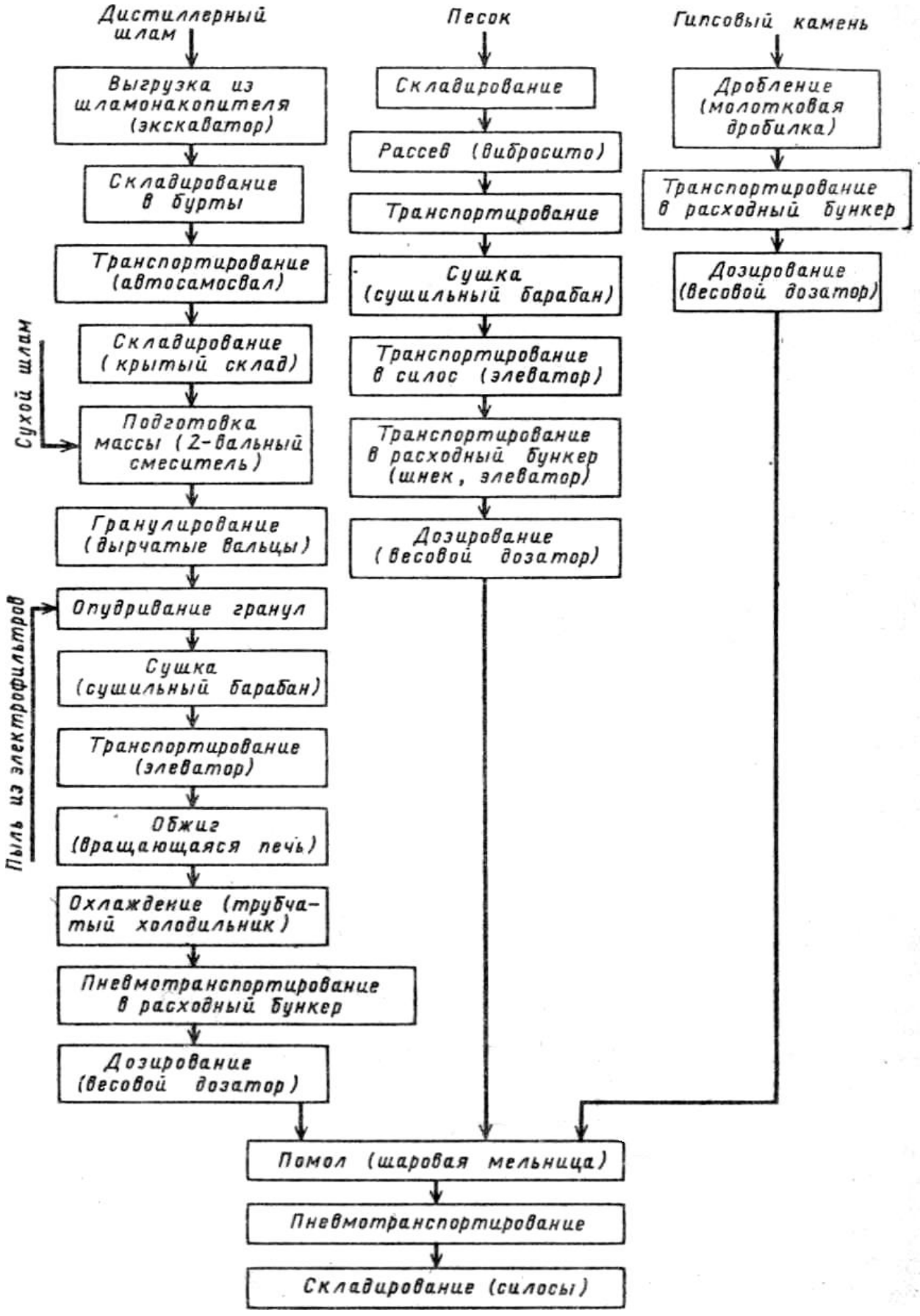


Рис. 2. Схема получения вяжущего на основе обожженного дистиллерного шлама лообразования во время обжига.

Пропорционально росту выпуска продукции этих производств возрастает количество твердых отходов, масштабы образования которых измеряются десятками миллионов тонн в год. Ниже рассмотрены основные виды таких отходов, существующие в промышленной практике, и наметившиеся в настоящее время пути их использования.

Переработка отходов сернокислотного производства. Чистый серный колчедан содержит 53,5 % серы и 46,5 % железа. Однако примеси (песок, глина, сульфиды цветных метал лов, карбонаты, соединения мышьяка, селена, серебра, золота и др.) снижают содержание серы в флотационном колчедане до 32-40 %. Оксид железа, образующийся при обжиге колчедана в печах различной конструкции, выходит из печи в виде огарка и поступает в отвал. Пиритные огарки состоят главным образом из железа (40-63 %) с небольшими примесями серы (1-2 %), меди (0,33-0,47 %), цинка (0,42-1,35 %), свинца (0,32-0,58 %), драгоценных (10-20 *г/т*) и других металлов.

Выходящий из обжиговой печи сернистый газ загрязнен огарковой пылью и другими примесями. Содержание в нем пыли зависит от качества и степени помола сырьевых материалов, конструкции печей и других факторов. В зависимости от типа печей оно составляет от 1 до 200 $г/м^3$. Химический состав пыли практически не отличается от состава огарка. Объемы обжиговых газов составляют сотни тысяч кубометров в сутки; они несут с собой десятки тонн огарковой пыли. Перед переработкой в серную кислоту эти газы очищают в циклонах и сухих (огарковых) электрофильтрах до остаточного содержания пыли около 0,1 $г/м^3$.

Таким образом, твердыми отходами производства H_2SO_4 из серного колчедана являются пиритные огарки, пыль циклонов и сухих электрофильтров, шламы промывных башен, собирающиеся в

отстойниках, сборниках и холодильниках кислоты, и шламы мокрых электрофильтров.

При обжиге серного колчедана отходы пиритных огарков составляют ≈70 % от массы колчедана. На 1 *т* производимой кислоты выход огарка в лучшем случае составляет 0,55 *т*. Так как сырьем для получения серной кислоты наряду с серным колчеданом, добываемым специально для этой цели, являются отходы, образующиеся при обогащении сульфидных руд флотационным методом, и отходы, образующиеся при обогащении каменных углей, то различают три вида пиритных огарков (огарки из колчеданов, огарки из флотационных хвостов обогащения сульфидных руд, углистые огарки), значительно отличающихся друг от друга как по химическому составу, так и по физическим характеристикам. Огарки первых двух типов отличаются значительным содержанием меди, цинка, серебра, золота и других металлов.

Утилизация пиритных огарков возможна по нескольким направлениям: для извлечения цветных металлов и производства чугуна и стали, в цементной и стекольной промышленности, в сельском хозяйстве и др. В нашей стране около 75 % массы образующихся пиритных огарков находит использование в основном в производстве строительных материалов и в сельском хозяйстве.

Извлечение цветных металлов из огарков. Для извлечения ценных компонентов из пиритных огарков используют различные методы обжига (хлорирующий, сульфатизирующий и др.). Так, если колчедан содержит даже около 0,5 % меди, то огарок целесообразно перерабатывать с целью ее извлечения. Для этого наиболее широко используют метод хлорирующего обжига огарка, не только позволяющий извлечь из него 85-90 % всей меди и значительную долю благородных металлов, но и обеспечивающий почти полное

обессеривание огарка. Стоимость получаемой меди покрывает все расходы на переработку огарка.

Перед хлорирующим обжигом к огарку примешивают до 20 % размолотой NaCl. В процессе обжига протекает ряд реакций, в результате которых медь переходит в растворимое соединение $CuCl_2$. Сера образует с NaCl сульфат натрия. Оптимальная температура обжига находится в пределах 550-600 °С. При температуре ниже 530°Св шихте образуется водорастворимый сульфат железа, который мешает качественному проведению процессов выщелачивания и восстановления меди. При температуре выше 600°Сснижается выход основных продуктов реакции.

Для обеспечения полноты химических превращений необходимо перемешивание шихты. Другим условием для нормального течения процесса является достаточное содержание серы в огарке - для перевода всего NaCl)в. Na_2SO_4. В случае недостатка серы к огарку добавляют свежий колчедан. Для того чтобы хлорирующий обжиг начался и затем шел автотермично, достаточно смесь подогреть до 200-300 °С. Обжиг сопровождается выделением SO_2, SO_3, HC1. Кислые газы обжига поглощают водой с получением смеси кислот (HCl и H_2SO_4), которую используют для выщелачивания меди.

Химизм протекающих процессов является достаточно сложным. Вначале происходит окисление сульфидов и образование хлорида железа по следующим реакциям:

$$2MeS+3O_2 \rightarrow 2MeO+2SO_2,$$

$$MeO+SO_2+O,5O_2 \rightarrow MeSO_4,$$

$$SO_2+0,5O_2 — SO_3,$$

$$Fe_2(SO_4)_3+6NaCl \rightarrow 3Na_2SO_4+2FeCl_3.$$

Затем идет взаимодействие газовой фазы (O_2, SO_2, SO_3, H_2O) с шихтой, которое приводит к формированию газообразных хлорирующих агентов:

$$2NaCl+SO_2+O_2 \rightarrow Na_2SO_4+Cl_2,$$

$$4NaCl+2SO_3+O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4+2Cl_2,$$

$$2NaCl+SO_3+H_2O \rightarrow Na_2SO_4+2HCl,$$

$$4FeCl_3+3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3+6Cl_2,$$

$$2FeCl_3+3H_2O \rightarrow Fe_2O_3+6HC1.$$

Образовавшиеся Cl_2 и HCl взаимодействуют с оксидными и сульфидными соединениями находящихся в огарке металлов:

$$MeS+Cl_2+l,5O_2 \rightarrow MeCl_2+SO_3,$$

$$MeS+Cl_2+O_2 \rightarrow MeCl_2+SO_2,$$

$$MeS+2HCl+l,5O_2 \rightarrow MeCl_2+SO_2+H_2O,$$

$$MeO+2HCl \rightarrow MeCl_2+H_2O,$$

$$2Me+3Cl_2 \rightarrow 2MeC1_3.$$

Суммарно и приближенно процесс хлорирующего обжига относительно меди может быть выражен следующим уравнением:

$$Cu+2S+4NaCl+3,5O_2+H_2O \rightarrow CuCl_2+2Na_2SO_4+2HCl.$$

В результате обжига 85-90 % огарковой меди превращается в водорастворимую соль $CuCl_2$. Из обожженной массы медь выщелачивают теплой: водой в несколько стадий: сначала раствором от предыдущих операций, а затем разбавленной кислотой, при помощи которой выщелачивается 6-10 % меди, оставшейся в кеке и не перешедшей в $CuCl_2$. Выщелачивание ускоряется с повышением температуры. Полученную вытяжку обрабатывают железным скрапом для выделения цементной меди. Эту операцию проводят без доступа воздуха, так как в присутствии кислорода происходят реакции,, ведущие к образованию $Fe(OH)_3$,который загрязняет получаемую цементную медь. Цементная медь содержит 70-90 % Cu и большое количество загрязнений. Она может быть отправлена на переплавку в черновую медь или использована для получения медного

купороса. Отработанный раствор содержит до 100 *г/л* Na_2SO_4. Его выпаривают или вымораживают для получения: Na_2SO_4-$10H_2O$.

Степень извлечения меди из огарка составляет 95-96 %. Выщелоченный огарок просушивают в механических печах до влажности 8-10 %, а затем, агломерируют или брикетируют с последующим обжигом в печах канального типа при температуре размягчения Fe_2O_3(≥1200°C). После такой обработки огарок идет на доменную плавку. Переработка 1 *т* огарка (≈0,5 % Cu) может дать до 4,5 *кг* меди и 900 *кг* агломерата.

Разработан и ряд более прогрессивных процессов обработки пиритных огарков - путем хлоридовозгонки. В одном из таких процессов предусматривается обработка пиритных огарков хлоридом водорода в аппаратах кипящего слоя. При этом в паровую фазу в свободном состоянии выделяются хлориды тяжелых металлов и может быть получен оксид железа, пригодный для: доменной плавки.

В процессах хлоридовозгонки хлорид водорода можно подавать в газообразном виде, в виде водного раствора или в виде соли (например, NH_4C1, $FeCl_2$), легко разлагающейся или гидролизующейся при соответствующей температуре процесса с образованием кислоты.

В процессе обработки пиритного огарка используют до трех последовательных реакторов кипящего слоя. По одному из вариантов такого процесса в 1-ом реакторе поддерживают температуру 600-800 °C, при которой разлагаются любые сульфиды, оставшиеся в огарке после обжига. Затем огарок направляют во 2-ой реактор, где он вступает в контакт с HC1, находящимся в любой из упомянутых выше форм. Обычно HC1 подают в реактор при помощи газа-носителя, который может обладать нейтральными, окисляющими или восстановительными свойствами. Характеристику газа-носителя выбирают в зависимости от вида соединений тяжелых металлов, находящихся в огарке. В 3-ем реакторе создают восстановительную среду, благодаря чему оксид железа (Ш), превращается в магнетит (Fe_3O_4). При последующем магнитном

обогащении содержание железа в огарке удается довести примерно до 70 %. Такой концентрат гранулируют и подогревают в восстановительной среде для превращения магнетита в гематит (Fe_2O_3). Полученные путем описанной обработки гранулы обладают высокой прочностью при сжатии.

Газы, выходящие из реактора гидрохлорирования, содержат хлориды всех цветных металлов, находящихся в огарке, а также избыточные количества НС1 и газа-носителя. Эту газовую смесь направляют в абсорбер, где основное количество хлоридов металлов и НС1 превращают в концентрированный раствор. Выделение цветных металлов из такого раствора может быть проведено рядом способов в зависимости от того, в каком виде они должны поступать потребителям. Используемый в процессе НС1 практически: полностью регенерируется.

Несколько отличается от описанного процесс, согласно технологии которого исходный пиритный огарок сушат во вращающейся печи, размалывают и классифицируют с выделением фракции -0,5 мм, а затем подвергают частичному восстановлению до магнетита.

Восстановление проводят топочными газами в псевдоожиженном слое при 700-850 °Сс получением продукта, содержащего 52-60 % Fe; 0,34-0,98 % Cu; 0,06-1,82 % РЬ; 0,5-4,8 % Zn; 1,9-2,5 % S. Восстановленный: продукт поступает в хлоратор, где при 900-980 °Св псевдоожиженном слое, создаваемом при подаче смеси хлора с воздухом со скоростью 0,3-0,5 *м/с*, происходит селективное хлорирование цветных металлов. Огарок после хлорирования содержит 62-65 % Fe; 0,03-0,04 % Cu; 0,04-0,07 % Zn; 0,01-0,06 % Pb;. 0,02-0,05 % As и 0,03-0,4 % S. Его дополнительно восстанавливают до магнетита, затем проводят магнитное обогащение и брикетирование. Получаемые брикеты содержат 63-66 % Fe и обладают высокой прочностью. Их направляют на доменную плавку.

Газы процесса окислительного хлорирования улавливают водой в скруббере Вентури с образованием суспензии, которую направляют на

фильтрование. Из получаемого фильтрата извлекают медь и цинк, а из кека, оставшегося на фильтре, - Ag, Au, Pb.

Использование огарков в доменном производстве. Описанные выше процессы обработки пиритных огарков путем хлорирующего обжига и хлоридовозгонки предусматривают помимо извлечения из них ценных составляющих подготовку огарков. для получения на их основе чугуна и стали. В настоящее время эти процессы еще не получили широкого распространения в отечественной промышленности. Между тем огарки, содержащие 40-63 % железа, представляют собой ценный вид сырья для черной металлургии и относятся к суррогатам железных руд.

Основными препятствиями для непосредственного использования пиритных огарков в доменных плавках являются степень их измельчения (что может вызвать забивание доменной печи), значительное содержание в некоторых видах огарков PЬ, Си, Zn, As (что осложняет процесс доменной плавки и загрязняет его продукты), а также повышенное содержание серы - даже в хорошо обожженных огарках оно остается в пределах от 1 до 3,5 %, а иногда и выше (что приводит к получению чугуна низкого качества). Тем не менее, некоторое количество пиритных огарков используют в качестве сырья для доменной плавки без предварительного извлечения цветных и драгоценных металлов. Однако в этом случае перед доменной плавкой необходимо удалить из огарка серу и провести его окускование. Наиболее распространенным процессом для одновременного решения этих задач является агломерация - высокотемпературная обработка огарка, приводящая к выгоранию из него серы и получению кускового материала, пригодного для доменной плавки.

Агломерацию пиритных огарков можно вести в различных установках. Самый распространенный способ агломерации основан

на просасывании воздуха через слой спекаемой шихты, находящейся на колосниковой решетке. Устройства для спекания могут быть периодического или непрерывного действия. Наибольшее распространение получили машины непрерывного действия, представляющие собой бесконечную цепь из отдельных тележек (палет), на которых происходит спекание при движении их над вакуум-камерами.

На агломерацию поступает шихта из пиритных огарков и топлива (кокоса или угля) или в шихту для доменной плавки перед агломерацией добавляют небольшие количества огарков. Подготовительные операции заключаются в подготовке компонентов шихты по крупности, их усреднении по химическому составу, смешивании и увлажнении шихты.

Подготовленную шихту подают в загрузочный бункер агломерационной машины, откуда она поступает на своеобразную ленту, состоящую из отдельных чугунных ящиков-тележек (палет), дно которых представляет собой колосниковую решетку. Шихту поджигают сверху в так называемой запальной камере. Под палетами с горящей шихтой имеются специальные камеры, в которых поддерживается разрежение. Поэтому процесс горения при медленном перемещении палет над вакуум-камерами развивается по направлению сверху вниз.

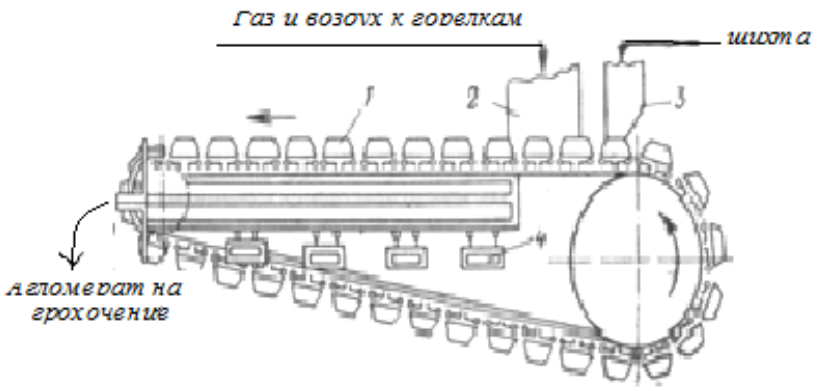


Рис. 3. Аппарат для агломерации колчеданных огарков:

J - лента из чугунных ящиков-палет; *2* - запальная камера; *3* - бункер для загрузки смеси огарка с топливом; *4* - камера для отсасывания горячих газов.

Газообразные продукты горения отводят из машины через вакуум-камеры. Под действием развивающейся в процессе горения шихты высокой температуры огарковая мелочь спекается и одновременно выгорает сера. При опрокидывании палет спекшийся огарок сбрасывается с агломашины на грохот. Мелочь после грохочения возвращается на агломерацию. Крупные куски, являющиеся готовым продуктом, подают на охлаждение и затем подмешивают к агломерированной шихте для доменной плавки. Наиболее выгодны с экономической точки зрения крупные агломерационные установки, строить которые целесообразно не на сернокислотных, а на металлургических заводах, где помимо пиритных огарков, поставляемых с сернокислотных заводов, можно агломерировать и железосодержащие отходы металлургических производств.

С целью получения качественного сырья для доменной плавки огарки, получаемые из бедных (35-39 % Fe) пиритов, можно подвергать предварительному многостадийному магнитному обогащению, а получаемый при этом концентрат брикетировать и обжигать с получением продукта, содержащего 66,5 % железа и до 0,01 % серы.

Производство пигментов из огарков и огарковой пыли. Небольшие количества огарка и пыли сухих электрофильтров используют для получения минеральных пигментов: железного сурика, мумии, охры. Технология их приготовления может быть различной.

Обычно для получения пигментов типа мумии и железного сурика огарок при нагревании обрабатывают концентрированной серной кислотой. Полученный сульфат железа смешивают с алебастром, мелом, глиной и обжигают в печах. В зависимости от температуры обжига и выбранных добавок в результате химических взаимодействий получают пигменты различных оттенков. Недостатком такой технологии является

присутствие в получаемых пигментах серы и ее соединений, вследствие чего краски на основе таких пигментов нельзя использовать для покрытия металлических поверхностей, поскольку сера способствует коррозии металла.

Разработана и технология минеральных пигментов, на основе которых получают краски, пригодные для покрытия всевозможных поверхностей, в том числе и металлических. Согласно этой технологии, исключающей использование серной кислоты, для приготовления пигмента типа железного сурика используют фракцию огарка 1,3-0,27 *мм*, наиболее богатую оксидом железа. Этот огарок измельчают, сушат и прокаливают перед смешением с наполнителями.

Огарковая пыль, осаждаемая в сухих электрофильтрах, отличается от огарка несколько большим содержанием водорастворимых солей железа. Ее используют как сырье для получения пигментов типа желтой охры. Нерастворимый остаток, состоящий в основном из оксида железа, служит в этом случае сырьем для приготовления пигментов типа мумии. Технологический процесс получения желтой охры и мумии заключается в следующем. Огарковую пыль подают в реактор-растворитель, где ее перемешивают с водой и воздухом в течение 20-25 *мин*. Затем раствор отстаивают в течение 8 *ч*. Окрашенную жидкую фазу откачивают в смеситель, куда добавляют мел (или штыб) и глину. В смесителе протекает реакция

$$Fe_2(SO_4)_3+3CaCO_3\rightarrow Fe_2O_3+3CaSO_4\rightarrow 3CO_2,$$

в результате которой получают насыщенный влагой осадок гипса с глиной. Эту массу высушивают при 80 °Си подают в шаровую мельницу, из которой выходит готовый продукт - сухой минеральный пигмент типа желтой охры.

Осадок из реактора-растворителя в виде влажной массы (91 % Fe_2O_3; 3,7 % FeS; 5,3 % балласта) сушат при температуре до 100 °С. Полученную массу передают в печь, где при 800-900°Сиз оставшихся соединений вы-

жигается сера. Полупродукт (95 % Fe_2O_3) из печи поступает на измельчение в шаровую мельницу, куда одновременно подают глину (15 %). Выходящий из мельницы готовый продукт - минеральный пигмент типа мумии поступает на затаривание.

Получаемые согласно описанным процессам минеральные пигменты являются стабильными по цвету и неизменяемыми во времени. Масляная краска на их основе не сворачивается, а известковая хорошо схватывается.

Другие направления использования огарков. Как отмечалось выше, наибольшее количество пиритных огарков в нашей стране используется в промышленности строительных материалов, где они служат в качестве добавки к шихте для получения цемента. Другим значительным потребителем пиритных огарков является сельское хозяйство, где их применяют в качестве удобрений, содержащих медь.

В значительно меньших масштабах пиритные огарки исполь-зуются в цветной металлургии - в качестве железосодержащих флюсов, в промышленности строительных материалов - в качестве железистого красителя, для получения инсектицидов, а .также по ряду других направлений, где их потребление является крайне незначительным по сравнению с имеющимися ресурсами.

Извлечение селена из шламов. В колчеданах, применяемых для производства серной кислоты, содержится 0,002-0,02 % селена, являющегося химическим аналогом серы, поэтому при обжиге колчеданов наряду с SO_2 образуется SeO_2. Поскольку селен встречается в природе в очень малых концентрациях (от десятитысячных до тысячных, редко до сотых долей процента) в виде соединений, сопутствующих сульфидам металлов (Fe, Си, Zn), то отходы переработки пирита в сернокислотном производстве являются одним из основных источников получения селена.

Основная его часть выделяется со шламами в промывных башнях и мокрых электрофильтрах системы очистки обжиговых газов.

Механизм выделения селена из обжиговых газов достаточно сложен. При очистке обжигового газа SeO_2 поглощается туманом и каплями орошающей серной кислоты. Растворимость SeO_2 в серной кислоте высока и увеличивается с повышением температуры. Растворяющийся в серной кислоте SO_2 восстанавливает SeO_2:

$$SeO_2+2SO_2+2H_2O \rightarrow Se+2H_2SO_4.$$

Одновременно происходят процессы образования политиоселеновых кислот (типа $H_2SeS_2O_6$) и селенистой кислоты:

$$SeO_2+3SO_2+2H_2O \rightarrow H_2SeS_2O_6+H_2SO_4,$$

$$SeO_2+H_2O \rightarrow H_2SeO_3.$$

Селенистая кислота и селенополитионаты устойчивы при температурах ниже 70°С. При более высоких температурах они разлагаются по реакциям

$$H_2SeO_3+2SO_2+H_2O \rightarrow Se+2H_2SO_4,$$

$$H_2SeS_2O_6 \rightarrow Se+H_2SO_4+SO_2.$$

Восстановление SeO_2 наиболее полно проходит в разбавленных кислотах. Образующийся металлический селен осаждается вместе с частицами пыли из кислоты промывных башен в отстойниках, сборниках и холодильниках кислоты в виде шлама, называемого бедным. Такой шлам содержит обычно до 5 % селена. На новых заводах для выделения селена со шламом предусмотрено фильтрование кислоты первой промывной башни.

Другая часть металлического селена осаждается вместе с сернокислотным туманом и остатками пыли в мокрых электрофильтрах. Из-за небольшого содержания пыли осадок здесь содержит много селена (до 50 %) и носит название богатого шлама. Весь селен, осаждающийся в процессе очистки газа, примерно поровну распределяется между бедным и богатым шламом. Баланс селена для

контактного метода сернокислотного производства иллюстрируется схемой на рис.4.

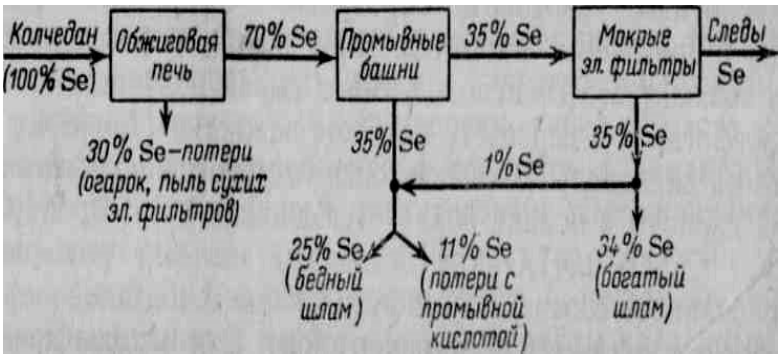


Рис. 4. Баланс селена для одного из контактных цехов, оборудованных механическими печами

Переработка отходов производства калийных удобрений. Более 90 % калийных солей, добываемых из недр и вырабатываемых заводскими методами, используют в качестве минеральных удобрений. Основным калийным удобрением является хлорид калия. Важнейшим калийным минералом является сильвинит - смесь сильвина К.С1 и галита NaCl, содержащая в качестве примесей нерастворимые вещества. Нерастворимые или труднорастворимые в воде минералы в настоящее время не используют для производства калийных удобрений, однако переработка их в глинозем (например, нефелина) сопровождается получением калийных солей как побочных продуктов.

Калийные руды перерабатывают различными методами, из которых важнейшими являются методы раздельной кристаллизации из растворов и механического обогащения породы (в основном флотацией). На 1 *т* КС1, производимого из сильвинитовых руд, в виде отвала образуется 3-4 *т* галитовых отходов. Помимо основного компонента - NaCl, они содержат КС1, $CaSO_4$, $MgCl_2$, Br, нерастворимые и другие вещества.

Хлорид калия получают главным образом из сильвинита, поэтому образуются большие массы галитовых отвалов с высоким

содержанием NaCl, рациональное использование которых является весьма актуальной и пока еще не решенной задачей.

В нашей стране ведутся работы, направленные на исключение хранения солевых отходов на земной поверхности. К ним относятся совершенствование технологии горных работ, связанное с сокращением выемки из шахт галита и пустой породы (селективная добыча калийных руд), а также разработка мероприятий по возвращению отходов флотации в выработанные пространства рудников. На калийных предприятиях осваиваются методы комплексного использования калийного сырья - получение методами галургии и механической обработки, наряду с калийными удобрениями, рассолов для содового производства,, сырья для пищевой, кормовой и технической соли, сульфата натрия, сырья для производства магния и некоторых других продуктов. Наряду с этим проводятся промышленные испытания подземного сброса рассолов для заводнения нефтяных пластов,, а также в отработанные газоносные пласты и подсолевые горизонты в районах калийных предприятий с использованием существующих скважин.

Состав галитовых отходов определяет специфику их перера-ботки в ценные для народного хозяйства продукты.

$2C_{18}H_37NH_2+111NH_4NO_3 \rightarrow 36CO_2+261H_2O+112N_2$,

$2C_{18}H_{37}NH_2+lllNaOCl \rightarrow 36CO_2+39H_2O+11lNaCl+N_2$.

Введение двукратного к стехиометрии избытка нитрата аммония обеспечивает полное удаление амина в течение 15-минутного прогрева при 300°С, использование хлората (гипохлорита) натрия позволяет снизить уровень.

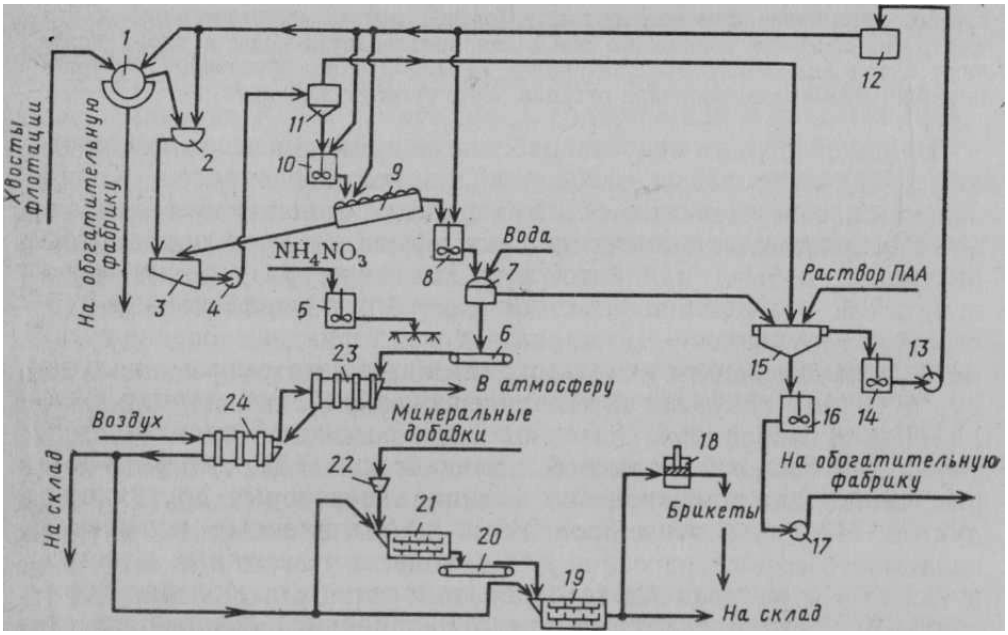


Рис. 5. Схема производства кормовой поваренной соли из галитовых отходов флотационных фабрик:

1 - барабанный вакуум-фильтр; *2* - горизонтальная мешалка; *3*- зумпа; *4. 13, 17* - насосы; *5, 8, 14. 16* - мешалки; *6, 20* - ленточные конвейеры; 7-центрифуга; *9*-гидравлический классификатор; *10* - контактный чан; *11*-гидроциклон; *12*- напорный бак; *IS*- сгуститель: *18*- пресс для брикетирования; *19, 21*- шнековые смесители; *22*- многокомпонентный дозатор; *23* - сушильный барабан; *24* - барабанный холодильник.

Получаемые в производстве КС1 из сильвинитовых руд глинисто-солевые шламы, в частности, образующиеся при флотационной их переработке, представляют собой тонкодисперсные суспензии нерастворимого остатка в рассолах, солесодержание которых составляет 200 *г/л*. Взвесь шламовой пульпы включает алюмосиликаты, сульфаты и карбонаты, а также может содержать мелкокристаллические хлориды калия и натрия. Шламовая суспензия имеет отношение Ж : Т = 1,7-2,5. Ее жидкая часть является маточным рассолом, содержащим примерно 20-22 %. NaCl, 10-11 % КС1 и некоторые примеси.

Улучшение технико-экономических показателей калийных предприятий, перерабатывающих сильвинитовые руды, может быть

достигнуто и при организации переработки глинисто-солевых шламов с получением хлорида калия, поваренной соли и хлормагниевого щелока в качестве товарных продуктов.

В нашей стране с этой целью предложена технология, основанная на использовании метода растворения - кристаллизации и прошедшая в значительной ее части испытания в промышленности на опытных установках.

Рассматриваются и другие направления, связанные с проблемой утилизации глинисто-солевых шламов. Среди них следует отметить использование этих отходов вместо добавки к товарному КС1 необогащенной руды при производстве смешанной калийной соли, в качестве удобрительных и структурообразующих мелиорантов торфяных и песчаных почв, в виде сырья для производства строительной керамики и аглопорита, для производства буровых растворов.

Следует отметить, что наряду с хлоридами калия и натрия в сильвинитовых рудах присутствует хлорид магния, а также бром. При галургической переработке сильвинита возможна организация комплексного использования всех полезных компонентов руды с получением КС1, NaCl,. Br_2 и $MgCl_2$ в виде 26 %-го раствора в качестве товарных продуктов. Принципиальная схема такой технологии рассмотрена в специальной литературе.

Определенные резервы на пути предотвращения хранения твердых отходов калийных предприятий на земной поверхности имеются и в организации технологии добычи и обогащения КС1.

Калийные руды добывают в основном камерным методом, путем сплошной выемки продуктивных пластов, что обусловливает, в частности при разработке руд. Обеспечение повышения качества добываемой руды (до 35-37 % КС1), существенного (в 1,5-2 раза) снижения потерь полезного ископаемого в недрах и значительного

(примерно на 30 %) уменьшения образования галитовых отходов может быть достигнуто использованием гидромеханизированной выемки сильвинитовых прослоев в рудном теле и оставлением промежуточных прослоев галита в выработанном пространстве.

Весьма незначительные массы галитовых отходов (по сравнению с масштабами их образования) используют для нужд теплоэнергетических предприятий (для регенерации фильтров), дорожно-зксплуатационных управлений и по ряду других направлений.

2.3. Перспективные направления использования фосфогипс

В сельском хозяйстве фосфогипс используется для гипсования солонцовых почв. При внесении в такие почвы фосфогипса (6-7 *т* на 1 *га*) происходит образование сульфата натрия, который легко вымывается. Фосфогипс рекомендуется применять в качестве местных удобрений. Использование такого удобрения экономически оправданно при отсутствии дальних перевозок (до 500 *км*). Использование фосфогипса не требует очистки от P_2O_5 поскольку эта примесь играет положительную роль при внесении в почву.

Потребность в нашей стране в серосодержащих удобрениях составляет более 2 *млн. т/год*.

Среди других методов переработки фосфогипса перспективным является извлечение из него элементной серы путем восстановления при температуре 1100-1200 °С.

Фото № 2,3. Фосфогипс.

2.4. Использование фосфогипса для получения строительных материалов.

Переработка отходов производства фосфорных удобрений. Основное количество добываемых фосфатных руд служит для производства фосфорсодержащих минеральных удобрений. Наиболее важны апатитовые и фосфоритные руды, содержащие минералы апатитовой группы с общей формулой $3M_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$ (где М - ионы кальция, натрия, стронция и других элементов, а Х - ионы фтора, хлора и группа ОН—). Кроме апатита, фосфатные руды содержат минералы-примеси.

В зависимости от состава руд и ряда других факторов применяют различные методы химической переработки природных фосфатов, причем руду в большинстве случаев предварительно размалывают и подвергают обогащению различными способами. Процессы обогащения руд сопровождаются образованием больших количеств твердых отходов в виде хвостов и пыли, уносимой с воздухом аспирационных систем и с газами сушильных установок.

Концентраты фосфатного сырья перерабатывают химическим путем двумя группами методов. К первой группе относится прямая

кислотная или термическая переработка сырья с непосредственным получением готовых продуктов: суперфосфатов, обесфторенных фосфатов и др. Вторая группа - это разложение фосфатов с получением термической и экстракционной фосфорных кислот, которые служат для производства различных продуктов, в том числе и минеральных удобрений.

Например, при прямой сернокислотной обработке фосфатов получают простой суперфосфат, являющийся низкоконцентрированным фосфорным удобрением, содержание усвояемой P_2O_5 в котором обычно не превышает 20 %. В этой связи вполне понятно стремление частично или полностью заменить серную кислоту на фосфорную. Последнюю в промышленности получают из фосфатов двумя методами: сернокислотным (экстракционным, или мокрым) и электротермическим.

Отходы производства экстракционной фосфорной кислоты. В качестве твердого отхода производства фосфорной кислоты сернокислотным способом образуется фосфогипс - сульфат кальция с примесями фосфатов. На 1 *т* P_2O_5 в фосфорной кислоте в зависимости от используемого сырья получают от 3,6 до 6,2 *т* фосфогипса в пересчете на сухое вещество (7,5-8,4 *т* в пересчете на дигидрат). В зависимости от условий получения фосфорной кислоты в осадке образуется дигидрата $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, полугидрат $CaSO_4 \cdot O$, $5H_2O$ или безводный сульфат кальция, что и обусловливает соответствующие названия продуктов - фосфогипс, фосфополугидрат и фосфоангидрит. Эти отходы представляют собой серый мелкокристаллический комкующийся порошок влажностью до 25-40 % (в зависимости от условий получения фосфорной кислоты). В пересчете на сухое вещество они содержат до 94 % $CaSO_4$. Основными примесями в них являются не- прореагировавшие фосфаты, полуторные оксиды, соединения фтора и стронция,

неотмытая фосфорная кислота, органические вещества. В них присутствуют соединения марганца, молибдена, кобальта, цинка, меди, редкоземельных и некоторых других элементов.

Основную массу образующегося фосфогипса в настоящее время сбрасывают в отвалы. Транспортирование фосфогипса в отвалы и его хранение связаны с большими капитальными и эксплуатационными затратами, достигающими 40% стоимости сооружения и эксплуатации основного производства, и осложняет работу заводов. В настоящее время на отвалах в республике находится более 64 *млн.т* фосфогипса и его количество продолжает увеличиваться ежегодно примерно на ≈3 *млн. т* (в пересчете на дигидрат). В этой связи уже давно возникла и продолжает усугубляться необходимость использования этого отхода в народном хозяйстве. Ниже рассмотрены внедренные методы и перспективные пути использования фосфогипса.

По агрохимической значимости для растений сере отводят четвертое место среди питательных элементов. В этой связи фосфогипс, содержащий до 22,1 % серы и до 0,5 % неотмытой фосфорной кислоты, может быть использован как содержащее серу и фосфор минеральное удобрение. Однако использование такого низкоконцентрированного удобрения экономически оправданно только на сравнительно небольших расстояниях от заводов, не превышающих 500 *км*.

Фосфогипс для использования в производстве цемента модифицируется вводом добавок – отходов промышленности путем увлажнения до 8- 15 % влажности, перемешивания в течение одной недели. После недельного срока хранения массу можно использовать как добавку – регулятора сроков схватывания при помоле цемента необходимо отметить, что фосфогипс для модифицирования можно использовать с естественной влажностью 6-15%. Использованием

модифицированного фосфогипса в качестве регуляторов сроков схватывания цемента до 10 % реально можно организовать производство цемента высокой активности марки «400» и «500», соответствующего нормативно техническим документам. Для АО «Ахангаранцемент» и АО «Бекабадцемент» требуется в пределах 150 тыс. тн. Модифицированного фосфогипса в год, а для «Кизилкумцемент» и АО «Кувасой цемент» до 150-170 *тыс. тн. в год*. Фосфогипс содержит не связанную фосфорную кислоту и имеет кислую среду, что ухудшает качество цемента. Поэтому, он не нашел своего применения. На предложенную технологию фосфогипса и его использование в производстве цемента получен патент Республики. Осуществление предложенного способа использования фосфогипса на цементных заводах позволяет решить экологическую проблему вокруг заводов фосфорных удобрений. [15].

Процесс переработки фосфоангидрита или природного гипса гипса с получением серной кислоты цемента осуществлен в промышленном масштабе в ряде стран (Австрия, ГДР, ПНР, ЮАР), значительное внимание его освоению уделяется и в нашей стране. Для получения цементного клинкера и диоксида серы приготовляют шихту, содержащую фосфоан- гидрит, кокс, песок и глину.

Разработанные схемы различаются в основном способом приготовления шихты и некоторыми элементами аппаратурного оформления. Различают три способа приготовления шихты: сухой, мокрый и комбинированный. При сухом способе этот процесс сводится к простому смешиванию компонентов, при мокром процесс ведут в присутствии воды. Комбинированный способ предусматривает мокрое приготовление шихты, а для получения диоксида серы и цементного клинкера используют дегидратированный шлам. В этом случае шихта имеет более однородный

состав, что улучшает ее последующую переработку. Кроме того, улучшаются санитарные условия производства.

Вторая стадия может быть представлена двумя параллельными процессами:

$$CaS+3CaSO_4 \rightarrow 4CaO+4SO_2, \qquad CaS+2SO_2 — CaSO_4+S_2.$$

$$2CaSO_4+C \rightarrow 2CaO+2SO_s+CO_2.$$

Избыток углерода составляет 20 % при переработке фосфоаигидрита, полученного при экстракции кислоты из фосфоритов, и 30 % - в случае переработки апатитов. При больших избытках восстановителя получается слишком много сульфида кальция, при недостатке - велик процент неразложив- шегося сульфата кальция.

Технико-экономические расчеты показывают, что себестоимость серной кислоты из фосфогипса в 1,4 раза выше, чем из флотационного колчедана, но может быть снижена при увеличении масштабов производства и его интенсификации.

На ряде зарубежных предприятий налажено производство сульфат аммония из фосфогипса. Процесс основан на взаимодействии фосфогипса и карбоната аммония (или NH_3 и CO_2) при атмосферном или повышенном давлении. Существуют два способа: жидкостной [$CaSO_4+ (NH_4)_2CO_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3$] и газовый [$2NH_3 + CO_2+H_2O + CaSO_4 \rightarrow CaCO_3+(NH_4)_2SO_4$]. Жидкостной способ имеет ряд преимуществ, так как при его реализации легче обеспечить отвод тепла экзотермических реакций путем циркуляции свежего раствора $(NH_4)_2CO_3$. Кроме того, образующиеся при газовом способе мелкие кристаллы $CaCO_3$ плохо отфильтровываются и отмываются.

Раствор $(NH_4)_2CO_3$ проходит серию реакторов, где взаимодействует с размолотым фосфогипсом. Менее растворимый $CaCO_3$, образующийся в результате реакции, выпадает в осадок. Его фильтрованием отделяют от 35-40 %-го раствора $(NH_4)_2SO_4$, который нейтрализуют серной кислотой (для удаления избытка NH_3) и

концентрируют в многокорпусной выпарной установке. Полученные выпариванием кристаллы $(NH_4)_2SO_4$ после центрифугирования высушивают. Для получения 1 т сульфата аммония расходуется 1340 *кг* гипса, 340 *кг* CO_2, 60 *кг* H_2SO_4 и 260 *кг* NH_3. Процесс экономически целесообразен при условии, что суточная производительность установки составляет не менее 300 *т* сульфата аммония.

Использование аммиака для производства сульфата аммония, получаемого в значительных количествах в качестве побочного продукта в таких крупнотоннажных производствах как коксохимическое, менее экономично, чем для производства более концентрированных и агрохимически ценных азотных удобрений. Однако проблема использования процесса конверсии фосфогипса в сульфат аммония может быть весьма актуальной в связи с развитием азотно-сернокислотных схем переработки природных фосфатов для получения сложных удобрений. Замена части серной кислоты на сульфат аммония в этих процессах дает определенную экономию и тем самым увеличивает эффективность производства сложных удобрений. Это обстоятельство может быть проиллюстрировано на примере суммарных реакций процесса переработки азотнокислотной вытяжки по сульфатному способу:

$$2Ca_5(PO_4)_3F+12HNO_3+4H_2SO_4 \rightarrow 6H_3PO_4+6Ca(NO_3)_2+4CaSO_4+2HF$$

$$+6H_3PO_4+6Ca(NO_3)_2+4CaSO_4+2HF+13NH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow 12NH_4NO_3+5CaHPO_4+NH_4H_2PO_4+4CaSO_4+CaF_2$$

$$2Ca_5\,(PO_4)\,_3F+12HNO_3+4H_2SO_4+13NH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow 12NH_4NO_3+NH_4H_2PO_4+5CaHPO,+4CaSO_4+CaF_2.$$

При получении из фосфогипса 1 *т* сульфата аммония выделяется 760 *кг* высококачественного осажденного мела, который может быть использован в производстве строительных материалов, для известкования почв и ряда других целей.

Переработка фосфогипса в сульфат аммония может быть организована и в более сложном варианте, предусматривающем прокалку осажденного мела с последующим расширением образующегося CaO путем его обработки растворами аммонийных солей (например, NH_4Cl) и одновременным получением концентрата нерастворимых в них редкоземельных элементов. При этом насыщенный аммиаком раствор CaC_2 карбонизуют газами печей прокалки с целью регенерации MH_4C1, а повторно образующийся осадок CaCOз вновь прокаливают с получением очищенного CaO, направляя газы прокалки на стадию карбонизации.

Большое внимание уделяется процессам переработки фосфогипса в элементную серу и известь, в серную кислоту и известь. Для этого сульфат кальция подвергают восстановлению коксом или продуктами конверсии природного газа:

$$CaSO_4+2C \rightarrow CaS+2CO_2,$$

$$CaSO_4+4CO \rightarrow CaS+4CO_2,$$

$$CaSO_4+4H_2 \rightarrow CaS+4H_2O.$$

$$CaS+H_2O+CO_2 — H_2S+CaCO_3.$$

Определенный практический интерес представляет бактериальное выщелачивание серы из фосфогипса с помощью сульфатредуцирующих и других бактерий.

Ежегодно в мире сбрасывается в отвал около 80-100 *млн. т* фосфогипса, на что расходуется примерно столько же средств, сколько на добычу природного гипсового камня в таком же количестве. Поэтому очень важной является проблема получения высокопрочных гипсовых вяжущих материалов и строительного гипса на базе фосфогипса. В ряде зарубежных стран (Япония, Франция, Бельгия и др.) фосфогипс достаточно широко используют для этих целей (объем его мирового потребления в этом направлении составляет около 2,5 % от производства).

В Республике в опытно-промышленных условиях освоен способ получения высокопрочного вяжущего (α-модификации полугидрата сульфата кальция), при котором фосфогипс обрабатывают в автоклавах с добавлением поверхностно-активных веществ и некоторых водорастворимых неорганических соединений в качестве регуляторов кристаллизации $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ при условиях, обеспечивающих переход дигидрата, полученного при переработке апатитового концентрата, в полугидрат. Образующуюся суспензию фильтруют, твердый осадок высушивают, крупные фракции подвергают размолу. Получающийся продукт используют для производства строительных изделий. На базе фосфогипсовых отходов в Расии в течение ряда лет действует цех высокопрочного гипсового вяжущего мощностью 360 *тыс.т/год*, продукцией которого является широкий ассортимент изделий строительного назначения.

Фото №4.Переработка фосфогипса.

Аналогичная переработка фосфогипса, получаемого из фосфоритов, не требует использования специальных регуляторов кристаллизации $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ ввиду присутствия в нем обеспечивающих то же действие примесей. На рис. 6 представлена принципиальная схема установки производства полугидрата сульфата кальция из этого фосфогипса. Возможным технологическим

вариантом утилизации фосфогипса по данной схеме является его гидротермальная обработка в виде пульпы (Ж:Т=1) в автоклаве в течение 20-40 *мин* при температуре 140-170°Сс последующим отфильтровыванием образующихся кристаллов полугидрата и их сушкой дымовыми газами с получением готового продукта.

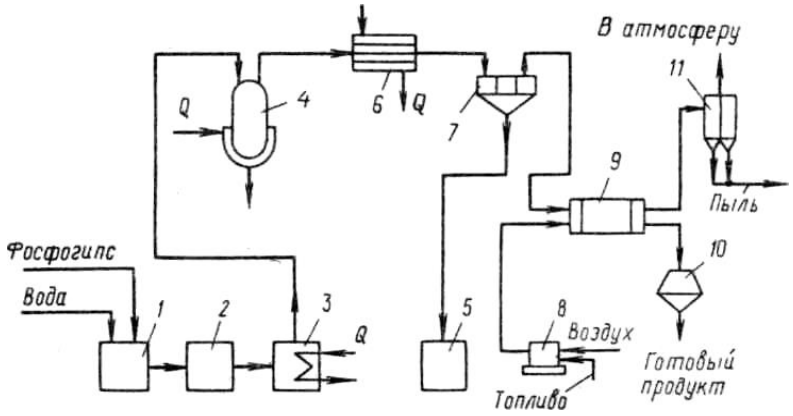


Рис. 6. Схема опытно-промышленной установки переработки гипсовых отходов:

1 - *смеситель;* 2 - *емкость-накопитель;* 3 - *расходная емкость;* 4 - *автоклав; 5 - сборник фильтрата;* 6 - *теплообменник; 7 - ленточный вакуум-фильтр; 8 - топка; 9- сушильный барабан;* 10 - *бункер; 11 - циклон*

Отходы производства термической фосфорной кислоты. Термическое восстановление трикальцийфосфата проводят при помощи углерода (кокса) в электропечах с введением в шихту кремнезема в качестве флюса:

$$Ca_3(PO_4)_2+5C+2SiO_2 \rightarrow P_2+5CO+Ca_3Si_2O_7.$$

Процесс сопровождается побочными реакциями, важнейшими из которых являются следующие: $Ca_3(PO_4)_2+8C \rightarrow Ca_3P_2+8CO$, $Ca_3P_2+6C \rightarrow 3CaC_2+P_2$, $2CaF_2+SiO_2+2CaO+SiF_4$, $Fe_2O_3+3C \rightarrow 2Fe+3CO$, $4Fe+P_2 \rightarrow 2Fe_2P$.

На 1 т получаемого фосфора в электропечи образуется до 4000 $м^3$ газа с высоким содержанием оксида углерода, 0,1- 0,5 *т*

феррофосфора, 0,05-0,35 *т* пыли и 7,5-11 *т* силикатного шлака, а также около 50 *кг* ферросодержащих шламов.

Утилизация шлама, феррофосфора, пыли и газов. Образующийся в конденсаторах жидкий фосфор собирается под слоем воды в сборниках, откуда сифонируется в отстойники. Здесь фосфор расслаивается с образованием шлама (фосфор, пыль, диоксид кремния, сажа), из которого получают фосфорную кислоту.

Образующиеся при восстановлении $Ca_3(PO_4)_2$ и Fe_2O_3 фосфиды железа (Fe_2P, Fe_3P) периодически сливают из печи. При застывании их расплава образуется чугуноподобная масса - феррофосфор, выход которого зависит от содержания в исходной руде оксидов железа. Его используют в основном в металлургии как присадку в литейном производстве или как раскис- литель, а также в качестве защитного материала от радиоактивного излучения.

Пыль, собирающаяся в электрофильтрах при очистке печных газов, может быть использована как минеральное удобрение, так как она содержит до 22 % усвояемого P_2O_5 и K_2O (иногда до 15 %).

Газ, покидающий конденсаторы, содержит до 85 % оксида углерода, 0,05 % фосфора, 0,2-0,4 % PH_3, 0,5-1 % H_2S и другие иримееи. Его обычно используют как топливо, но целесообразнее после очистки от примесей (PH_3, H_2S, Р и др.) использовать СО в химических синтезах.

Утилизация шлаков. Электротермическая возгонка фосфора сопровождается образованием больших количеств огненно-жидких шлаковых расплавов, содержащих в среднем 38- 43 % SiO_2, 2-5 % $A1_2O_3$, 44-48 % CaO, 0,5-3 % P_2O_5, 0,5-1 % MgO, 0,5-1 % Fe_2O_3 и другие компоненты. Решение проблемы рациональной утилизации фосфорных шлаков является задачей большой государственной важности. Однако оно осложняется особенностями химического состава таких шкалов. Присутствие в них фтора (примерно до 3,6 % в

виде CaF_2), фосфора (примерно до3,6 % в виде P_2O_5), серы не дает возможности непосредственно применить для утилизации этих шлаков ряд методов, используемых, в частности, при переработке доменных шлаков. В этой связи в нашей стране были проведены исследования, направленные в основном на переработку фосфорных шлаков в строительные материалы и изделия из них: разработаны процессы получения гранулированных шлаков, шлакового щебня, шлаковой пемзы, минеральной ваты, литых и других строительных изделий и материалов. Использование электротермофосфорных шлаков в стране с этими целями превышает 2 *млн. т/год*.

Учитывая необходимость утилизация фтора, который в печном процессе в основном переходит в шлак, и применения гранулированного шлака, в ряде случаев целесообразно проводить гидротермическую обработку расплавленных шлаков непосредственно после их получения. Химические реакции, протекающие при взаимодействии расплавленных шлаков с водой или водяным паром, схематично могут быть представлены следующими уравнениями:

$$CaF_2+H_2O+SiO_2 \rightarrow 2HF+CaO\text{-}SiO_2,$$

$$Ca_3P_2+3H_2O+3SiO_2 \rightarrow 2PH_3+2CaO\text{-}SiO_2,$$

$$CaS+H_2O+SiO_2 \rightarrow H_2S+CaOSiO_2$$

Кроме того, в таких процессах содержащийся в шлаке фосфор образует с кислородом воздуха P_2O_5, дополнительные количества которого получаются, возможно, еще и при окислении PH_3.

Перечисленные процессы протекают, например, при переработке расплавленного фосфорного шлака в шлаковую пемзу с применением струйных вододутьевых аппаратов. Для проведения данного процесса не требуется разработки новой аппаратуры, так как для этой цели можно использовать оборудование, проверенное и применяемое при переработке доменных шлаков.

Вспучивание расплавленных фосфорных шлаков для производства шлаковой пемзы вододутьевым способом может быть организовано на установках, выполненных в различных вариантах.

Наиболее легкую шлаковую пемзу получают при переработке расплавленных шлаков бассейновым способом. Однако сложность герметизации опрокидных бассейнов существующих типов и отвода выделяющихся в них газов и паров заставляет отказаться от их применения для переработки фосфорных шлаков Для этой цели требуются бассейны иных типов.

Производство шлаковой пемзы бассейновым способом является Гранулированные фосфорные шлаки можно использовать как активную минеральную добавку к цементной шихте (до 15 %). Их применение в цементной промышленности позволяет снизить расход топлива на 6-7 %. Шлакопортландцемент на основе фосфорных шлаков интенсивнее приобретает в изделиях прочность, которая превышает прочность обычных цементов. Экономически целесообразным являются и производства из фосфорных шлаков шлакового щебня, минеральной ваты, шлакоситалловых и других изделий.

Использование фосфорных шлаков, таким образом, позволяет повысить рентабельность основного производства и получить дополнительную продукцию без затраты дорогого и дефицитного сырья.

Комплексное использование фосфатного сырья. Выше отмечалось образование больших масс отходов в процессах обогащения фосфатных руд. Например, на 1 *т* апатитового концентрата в настоящее время получают 0,6-0,7 *т* нефелинового концентрата. Одним из важнейших путей утилизации таких отходов является их комплексная переработка в соответствии с разработанной в

Республике технологией, обеспечивающей получение ряда ценных и дефицитных продуктов: соды, поташа, цемента, глинозема.

В соответствии с этой технологией нефелиновый концентрат в порошкообразном виде спекают с известняком или мелом:

$$(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 + 2CaCO_3 \rightarrow Na_2O \cdot K_2O \cdot Al_2O_3 + n(2CaO \cdot SiO_2) + 2CO_2$$

Образующийся осадок после дальнейшего отстаивания пульпы в сгустителе в виде шлама возвращают на спекание, а осветленный раствор подвергают карбонизации газами печей спекания:

$$Na_2OK_2O \cdot Al_2O_3 + 2CO_2 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + Na_2CO_3 + K_2CO_3.$$

Для получения глинозема осадок $A1(OH)_3$ отфильтровывают и подвергают кальцинации. В фильтрате (карбонатных щелоках) кроме Na_2CO_3и K_2CO_3 содержится определенное количество K_2SO_4 и бикарбонатов натрия и калия, что обусловлено присутствием SO_2 в газах печей спекания и режимом процесса карбонизации. Для предотвращения коррозии аппаратуры кислые соли при помощи гидроксида натрия (каустической соды) переводят в углекислые:

$$NaHCO)_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O;$$

$$KHCO_3 + KOH \rightarrow K_2CO_3 + H_2O.$$

Для получения нужного количества щелочей часть карбонатных щелоков подвергают каустификации:

$$(Na, K)_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2(Na, K)OH + CaCO_3.$$

Отфильтрованный и промытый шлам, полученный при каустификации, направляют на спекание.

Эксплуатационные затраты на получение перечисленных продуктов по описанной технологии на 10-15 % меньше затрат при раздельном их производстве. Кроме того, при определенных условиях может быть исключен сброс производственных сточных вод.

Разработан и безупарочный способ переработки карбонатных щелоков, при котором путем их карбонизации и высаливания аммиаком можно выделить в осадок в виде $NaHCO_3$ до 97 % Na_2CO_3 и до 85 % K_2SO_4. Кроме того, по этому способу получается аммиачная вода, являющаяся жидким удобрением.

Значительный интерес представляет разработка процессов совместной переработки нефелина и фосфогипса. В этом случае наряду с получением глинозема, цемента, соды и поташа может быть выделен SO_2 с дальнейшим использованием его для получения серной кислоты или серы. Суть процесса может быть выражена уравнением

$$(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2CaSO_4 \rightarrow$$

$$(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 + 2CaSiO_3 + 2SO_2 + O_2.$$

Наряду с этим могут быть получены цемент и сульфаты калия и натрия. Таким образом, замена известняка на фосфогипс в процессе комплексной переработки нефелина может позволить не только комплексно использовать апатитовое сырье, но и способствовать утилизации твердых отходов производства экстракционной фосфорной кислоты [17].

3. Методическая часть

3.1 Метод полусухого прессования

При производстве керамического кирпича используется метод полусухого прессования, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. Метод полусухого прессования предусматривает предварительное высушивание сырья, последующее измельчение его в порошок, прессование сырца в пресс-формах при удельных давлениях, в десятки раз превышающих давление прессование на ленточных прессах. Преимущества технологии полусухого прессования заключается в том, что спрессованный кирпич-сырец укладывается непосредственно на печные вагонетки и на них высушивается в туннельных сушилках, или же, минуя

предварительную до сушку, непосредственно поступает на обжиг. Комплексная механизация производства осуществляется проще, чем при методе пластического формования. Однако технология полусухого прессования требует более совершенной системы аспирации на трактах приготовления и транспортирование порошка, использования более высокопроизводительных прессов. При переработке глин в сыром виде схема подготовки сырья несколько проще и экономичней, поскольку нужно меньше перерабатывающего оборудования, следовательно, меньше энергоемкость. Все оборудование более надежно и просто в обслуживании. Температура обжига изделий примерно на 50°Сниже, чем у изделий полусухого прессования, что позволяет также снизить энергозатраты на обжиг и в какой-то мере компенсируют высокие затраты на сушку. Недостатком способа пластического формования является большая длительность технологического цикла за счет процесса сушки сырца, продолжающегося от 1 до 3 суток. Низкая прочность формованного сырца, особенно пустотелого, большая усадка материала при сушке и наличие отдельного процесса сушки затрудняет возможность механизации трудоемких операций при садке сырца на сушку, перекладке высушенного сырца для обжига и совмещения в одном агрегате процессов сушки и обжига.

Чтобы получить изделия требуемого качества необходимо из глины удалить каменистые включения, разрушить ее природную структуру, получить пластичную массу, однородную по вещественному составу, влажности и структуре, а также придать массе надлежащие формовочные свойства. Глиняный брус формуют в горизонтальных ленточных шнековых прессах часто с вакуумированием массы. Вакуумирование массы способствует повышению ее плотности, пластичности, улучшает формовочные и конечные свойства кирпича. В проекте будем использовать схему производства изделий пластическим методом, поскольку используемая глина достаточно высокой влажности, среднепластичная.

Производство керамики должно быть обеспечено непрерывной подачей однородного глинистого материала, лишенного каменистых включений имеющего разрушенную природную «структуру» для лучшего смачивания, сохраняющего достаточно постоянную влажность независимо от времени года и равномерно перемешенного с добавками. На керамических заводах сырьевые материалы подвергают грубому, среднему и мелкому дроблению грубому и тонкому помолу. Обычно тонким помолом завершается механическое измельчение материалов, что обеспечивает более интенсивное их спекание, содействует снижению температуры обжига. Измельчение глинистых материалов проводят последовательно на вальцах грубого и тонкого измельчения. Каменистые включения не могут быть полностью выделены из глины общепринятыми механическими приемами – дезинтеграторными ребристыми вальцами. Опыт показывает, что при пользовании этими машинами в глине может остаться около половины (а иногда и более) камней. В дальнейшем эти камни будут в значительном своем количестве перемолоты гладкими вальцами или бегунами, что, однако, вызывает быстрый износ бандажей и частые ремонты. Бегуны мокрого помола используют при наличии в глинах трудноразмокаемых включений и для обработки плотных глин и глин, содержащих известковые включения. Предварительное (грубое) дробление непластичных твердых материалов в керамической технологии производят в щековых или конусных дробилках, работающих по принципу раздавливающего и разламывающего действия. Степень измельчения в щековой дробилке 3-10, а в конусной – 6-15. Среднее и мелкое дробление, грубый помол непластичных материалов выполняется с помощью бегунов, молотковых дробилок, валковых мельниц. Молотковая дробилка обеспечивает высокую степень измельчения (10-15), однако влажность дробимого материала не должна быть более 15 %. Подача и дозировка сырья на большинстве кирпичных заводов происходит при помощи ящичных питателей. В настоящее время на многих керамических и

кирпичных заводах широко применяется увлажнение глины паром. Этот способ состоит в том, что в массу подается острый пар, который при соприкосновении с холодной глиной конденсируется на ее поверхности. В результате пароувлажнения обрабатываемая масса нагревается до 45-60°С. Пароувлажнение имеет существенные преимущества, так как улучшается способность массы к формованию, что обуславливает уменьшение брака при формовке и повышение производительности ленточных прессов на 10-12 %, снижение расхода электроэнергии на 15-20 %. В результате пароувлажнения улучшаются сушильные свойства массы, что позволяет сократить продолжительность сушки сырца на 40-50 %. Иногда производят дополнительную обработку керамической массы, которая осуществляется в вальцах тонкого помола, дырчатых вальцах или в глинорастирателе. Различают сушильные устройства для естественной и искусственной сушки сырца. В первом случае сырец высушивается атмосферным воздухом за счет солнечного тепла в летнее время, во втором – за счет тепла, получаемого от сгорания топлива. Преимущество искусственной сушки перед естественной в том, что она дает возможность заводам работать круглый год, а не только в течение летнего сезона. При этом не только улучшается использование технологического оборудования, но на заводе создаются постоянные кадры квалифицированных рабочих. Кроме того, искусственная сушка значительно менее трудоемка, чем естественная. Задача организованного процесса сушки состоит в подводе энергии (тепловой или электрической) к высушиваемому изделию с наименьшими потерями и в наименьшие сроки, допустимые для целостности изделия. Большинство современных кирпичных заводов оборудовано устройствами для искусственной сушки кирпича-сырца, которые по режиму работы подразделяются на сушилки периодического (камерные) и непрерывного (туннельные) действия. Сушилки непрерывного действия (туннельные)являются наиболее современным сушильным агрегатом в кирпичной промышленности. В

туннельной сушилке кирпич-сырец, находящийся в вагонетках, в течение цикла сушки перемещается через весь туннель от одного его конца к другому. Срок сушки кирпича-сырца, изготовленного из пароувлажненной массы, сокращается примерно на 30%. Расход тепла на сушку кирпича-сырца в туннельных сушилках ниже, чем в камерных. Существенным преимуществом туннельных сушилок перед камерными является то, что туннельные могут быть оснащены аппаратурой, обеспечивающей автоматическое регулирование процесса сушки. Продолжительность процесса сушки и качество высушенного кирпича-сырца в значительной степени зависят от плотности и системы садки сырца на сушильных вагонетках. Необходимо обеспечить равномерность обмывания теплоносителем сырца и получение надлежащей температуры и относительной влажности теплоносителя в различных частях сушилки. Недостаток туннельных сушилок в том, что в них наблюдается расслоение теплоносителя и более интенсивная сушка сырца на верхних полках. Устранение расслоения и равномерная сушка сырца по высоте туннеля достигаются перемешиванием теплоносителя в туннеле путем устройства воздушных завес за счет дополнительной подачи воздуха сверху в отдельных местах туннеля струйками с большой скоростью. Завершающей стадией технологии всех изделий строительной керамики является их обжиг. При обжиге изделия окончательно формируется структура материала, т.е. происходит спекание керамики, в результате чего сырец из конгломерата слабосвязанных частиц превращается в достаточно твердое тело. Строительные материалы и изделия обжигают в промышленных печах. Промышленной печью называют установку технологического назначения, в которой посредством теплового воздействия при относительно высоких температурах изменяется агрегатное состояние обрабатываемого материала, его химический состав либо его кристаллическая структура. Многорядовые (по высоте) туннельные печи, применительно к обжигу стеновой керамики, обладают крупным

недостатком – большим перепадом температур по высоте, достигающим в зоне подогрева 420 °С, который на участке максимальных температур уменьшается до 20-40 °С. борьба с этим перепадом осуществляется главным образом путем рециркуляционных потоков газов («завес»), нагнетаемых вентиляторами как в зоне подогрева, так и в зоне охлаждения на нескольких позициях по длине печного канала. Борьба эта не всегда успешна. Второй недостаток– трудности настройки аэродинамического режима Лучшие условия эксплуатации туннельных печей достигается при наличии давления или разряжения в зоне обжига порядка 0,1-0,3 *мм вод.ст.* и не выше 1 *мм вод.ст*. во избежание выбивания горячих газов и «горения» и быстрого износа вагонеток. Совершенствование конструкций туннельных печей с целью увеличения обжигаемой физической массы изделий (увеличение теплоемкости), совершенствование горелок для развития длины факела, а также полноты сжигания жидкого топлива, улучшение теплоизоляции пода – все это приводит к определенным успехам, но не исключает необходимости разработки и совершенствования конструкций печей для однорядного скоростного обжига. В конструктивном отношении современные туннельные печи обладают некоторыми особенностями. Конструкция свода плоская, что упрощает постройку печи, позволяет расширить печной канал и обеспечить работу автомата – укладчика. Толщина кладки стен туннельных печей снижена до 0,5 *м*, благодаря применению огнеупорных блоков 30-40 % пористости, наружная поверхность стен покрыта дюралюминием с хорошей отражательной способностью. Поверх свода помещена теплоизоляция в виде вспученного вермикулита. Кладку пода (на вагонетках) осуществляют из крупных огнеупорных фасонных блоков, обеспечивающего огнеупорность, теплоизоляцию и постоянство объема. Наблюдается тенденция увеличения ширины туннельной печи, что возможно при переходе на более совершенный способ сжигания топлива с получение длинного факела горения и равномерным развитием температурного поля.

Обжиг кирпича производят в печах периодического и непрерывного действия. В кирпичной промышленности из печей периодического действия применяют преимущественно камерные печи. Из печей непрерывного действия применяют главным образом кольцевые и туннельные печи. Периодические печи используют для обжига кирпича на заводах малой мощности. Загрузка и разгрузка этих печей производится при сравнительно высоких температурах, что обуславливает тяжелые условия труда обслуживающего персонала. Камерные печи или горны отличаются значительной трудоемкостью обслуживания, большой неравномерностью температур по высоте печи. Для обжига кирпича широко применяют кольцевые печи, которые, несмотря на то, что они изобретены в 1858г., широко используются и в настоящее время. Они отличаются высокой тепловой экономичностью, возможностью использования низкосортных видов топлива, перехода с одного вида топлива на другое без каких-либо значительных переделок, высокой удельной и общей производительностью.

Весьма существенным недостатком кольцевых печей является то, что в рабочей зоне садки и выгрузки (выставки) кирпича очень высокая температура: например, в рабочей зоне выгрузки температура в летние месяцы достигает 80°Си более. При этом садка и выгрузка кирпича производится вручную. На новых и реконструируемых кирпичных заводах строительство кольцевых печей не производится. Туннельные печи имеют значительные преимущества перед печами периодического действия и кольцевыми печами. Садка кирпича-сырца на вагонетки туннельных печей и выгрузка обожженного кирпича с этих вагонеток производится вне печи, в нормальных температурных условиях, что значительно облегчает труд обслуживающего персонала и дает возможность механизировать трудоемкие процессы садки и выгрузки кирпича. В туннельных печах можно осуществить полную автоматизацию управления режимом обжига.

К достоинствам туннельных печей относится и то, что у них температурный перепад в различных участках обжига незначителен [1].

При производстве керамического кирпича основным материалом является глина – пластичный материал. Глина представляет собой горную породу, состоящую преимущественно из глинообразующих минералов – слоистых алюмосиликатов. Они отличаются большим сродством к воде и могут давать в ней тончайшие взвеси вплоть до коллоидных, не меняя своей основы. В техническом аспекте глина – землистая горная порода, способная при затворении водой образовывать пластичное тесто, которое после сушки обладает некоторой прочностью, а после обжига приобретает камнеподобные свойства. Вещественный состав глины представлен глинистым веществом и примесями. Истинно глинистое вещество – наиболее дисперсная часть породы, оно состоит из комплекса глинообразующих минералов, придающих глине пластичность. Таких минералов сравнительно немного, и они довольно хорошо изучены. Все глинистые минералы обладают типичной слоистой структурой, похожей на структуру слюды. При смешивании глины с водой последняя входит в межслоевые пространства глинистого минерала, и его слои получают возможность сдвигаться один относительно другого по водяной пленке и закрепляться в новом положении. Такая способность минералов объясняет важнейшее свойство глины – ее пластичность.

Формование. Пластичность глин предопределяет наличие специфических деформационных свойств - малой вязкости и достаточно высокого предела текучести. Пригодность массы для формования оценивают соотношением отдельных видов деформаций. Лучшими формовочными свойствами обладают массы с преимущественным развитием замедленных обратимых деформаций (I и II структурно-механические типы). Другим показателем формовочных свойств масс является соотношение между внешним и внутренним трением. Считают, что формование возможно, если внутреннее трение массы больше, чем

трение о формующий орган машины. Для оценки формовочных свойств используют коэффициенты внутреннего трения и сцепления массы. Основные свойства пластичной формовочной массы зависят от минерального состава, формы и размеров частиц твердой фазы, вида и количества временной технологической связки, интенсивности образования гидратных слоев на поверхностях частиц. С увеличением содержания жидкой фазы коэффициент внутреннего трения растет, проходя через максимум. Другие показатели уменьшаются монотонно, но с разной интенсивностью. Это позволяет для каждой массы выбрать оптимальное значение формовочной влажности. Лучшие формовочные свойства имеет масса с максимально развитыми слоями физически связанной воды при минимальном содержании свободной воды в системе.
Возрастание дисперсности твердой фазы увеличивает количество контактов между частицами в единице объема и прочность. Одновременно растут оптимальная формовочная влажность, предел текучести, вязкость, модули деформации, коэффициент внутреннего трения и связность массы, повышается пластичность. Чрезмерное повышение дисперсности увеличивает усадки в сушке и обжиге, поэтому оптимальный зерновой состав должен обеспечивать создание каркаса из сравнительно крупных зерен для повышения предела текучести и уменьшения усадок. Введение электролитов снижает формовочную влажность.

Пластическое формование осуществляют тремя способами: выдавливанием, допрессовкой и раскаткой. Во всех случаях механические напряжения не превышают 1-30 *МПа*, масса содержит 30-60 % жидкости по объему. Заготовка сохраняет форму благодаря наличию предела текучести. Важнейшей задачей при пластическом формовании является подбор оптимальной формовочной влажности.

Пластической прочностью называют механическое напряжение, которое способна выдерживать масса без нарушения сплошности. Считают, что формовочной влажности соответствует точка перехода

зависимости P_m - влажность от прямолинейного участка. В заводской практике формования на вакуумных прессах ведут обычно при влажности на 1-3 % меньше. Чем сложнее форма изделия, тем при более высокой влажности проводят формование. Для его облегчения иногда в массы добавляют высокопластичные монтмориллонитовые глины. Выдавливание является окончательной операцией формования изделий грубой строительной керамики (кирпич, канализационные трубы) и промежуточным этапом переработки пластичной тонкокерамической массы перед раскаткой и допрессовкой. Выдавливание может быть горизонтальным и вертикальным. Его осуществляют на шнековых вакуумных прессах, реже используют поршневые прессы. В шнековом прессе при движении массы возникает сложное объемно- напряженное состояние. Лопасти шнека сообщают массе поступательное и вращательное движение, а стенки корпуса пресса замедляют перемещение массы в прилегающим к ним слоям. По мере продвижения массы к головке пресса ее вращение замедляется, но периферийные слои движутся с большей скоростью. Окончательно уплотняет массу последний виток шнека. Он выжимает массу из цилиндра в головку пресса с различными по сечению скоростями, сообщая ей частичное вращение.

Шнековые (ленточные) вакуумные прессы имеют высокую производительность и являются агрегатами непрерывного действия, однако требуют «мягких» масс. В заготовке могут возникать дефекты, связанные с неравномерным движением массы. Под действием бокового давления линейная скорость массы у стенки меньше, а окружная выше, чем в центре. В массе образуются два параболоидальных потока, скорости которых в мундштуке постепенно выравниваются. Более пластичные массы характеризуются большим градиентом скоростей по сравнению с жесткими. Для снижения неравномерности течения используют шнеки с переменным шагом винта и двухзаходной выпорной лопастью. Крупнозернистые включения снижают склонность массы к расслаиванию.

Выдавливание сопровождается образованием анизотропной структуры масс, так как пластинчатые частицы глины ориентируются своей тонкой гранью в направлении максимальной скорости течения. Анизотропия проявляется в неравномерной усадке и различной прочности образцов в разных направлениях. При неблагоприятных условиях возможно появление дефектов. S-образные трещины образуются при нарушении сплошности массы из-за разной продольной и окружной скорости ее течения. Уменьшение скорости течения в углах или на поверхности кернов для слабосвязанных масс приводит к образованию «драконова зуба» и «малых надрезов». Дефекты устраняют подбором размеров головки пресса и мундштука (отношение длины к диаметру должно быть не менее 4, увеличиваясь для сильно пластичных и жестких масс), конусности мундштука, смазкой головки и мундштука. Эффективно применение вибрирующих головок или вставок и ультразвуковое разжижение масс.

Сушка. Процесс сушки керамических изделий представляет собой превращение содержащейся в них воды из жидкого состояния в парообразное и последующее удаление ее в окружающую среду. При этом необходимым условием сушки является наличие внешнего источника тепла, нагревающего изделия. Наиболее ответственной является сушка высоковлажного полуфабриката изделий хозяйственной и строительной керамики, изготовленного пластическим формованием. Находящаяся в керамических массах и изделиях вода делится на физическую и химически связанную. Физической называется та часть воды материала, которая не входит ни в какие соединения с ним. Физическая вода находится в изделии в жидком или парообразном состоянии и может быть удалена полностью при нагреве материала до 100-110°С. При этом керамическая масса становится непластичной, но с добавлением воды пластические свойства массы восстанавливаются. Химически связанной водой называется вода, находящаяся в химическом соединении с отдельными элементами ке-

рамической массы, так например: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$; $Ca(OH)_2$ и др. Удаление химически связанной воды происходит при более высоких температурах - от 500 °Си выше. При этом керамическая масса безвозвратно теряет свои пластические свойства. При сушке изменяется от коагуляционных к конденсационным природа контактов между частицами твердой фазы за счет удаления механически и физико-химически связанной воды. Химически связанная вода в сушке не удаляется. Простейшим видом сушки является сушка изделий на воздухе, когда испарение влаги из материала происходит за счет тепловой энергии солнца. В настоящее время сушка изделий осуществляется за счет тепла, получаемого от специальных установок. Анализируя процессы, происходящие при сушке материалов, необходимо отметить следующее:

1) содержащаяся в материале вода при температуре 80-90°Сиспаряется. В этом случае имеет место поверхностное испарение или так называемая внешняя диффузия влаги;

2) при испарении влаги с поверхности материала в окружающую среду влага из внутренних слоев изделия перемещается к его поверхности. Происходит так называемая внутренняя диффузия влаги. Если в процессе сушки замерять температуры материала и окружающей среды, то обнаруживается, что температура изделия, ниже температуры воздуха. Следовательно, во время сушки поверхность твердого тела, имеющего относительно низкую температуру, соприкасается с газом, нагретым до более высокой температуры. Между ними происходит теплообмен. Поэтому процесс сушки можно рассматривать как комплекс параллельно протекающих явлений:

а) испарения влаги с поверхности материала;

б) внутренних перемещений (диффузии) влаги в материале;

в) теплообмена между материалом и окружающей газообразной I средой.

При испарении влаги с поверхности изделий влажность поверхностных слоев по сравнению с внутренними слоями уменьшается и возникает так

называемый перепад (градиент) влажности. Внешним показателем процесса сушки является изменение веса материала во времени. Графическое изображение зависимости влажности материала от длительности сушки носит название кривой сушки. Характер кривой определяется влажностью и размерами изделия, способом его формования, а также температурой, влажностью и скоростью теплоносителя. Совокупность указанных факторов определяет режим сушки. Режимом сушки называется изменение интенсивности влагоотдачи изделия путем изменения температуры, относительной влажности и скорости движения теплоносителя. Изменение режима сушки вызывает изменение интенсивности влагоотдачи изделия, которая определяется количеством влаги, испаряемой с единицы поверхности высушиваемого изделия в единицу времени. Интенсивность влагоотдачи измеряется в граммах на 1 $м^2$ в час. Режим сушки регулируют, изменяя температуру или количество теплоносителя, подаваемого в сушилку. Сушка зависит от параметров окружающей среды (температуры, влажности и скорости движения теплоносителя), формы связи влаги с материалом, состава, структуры, влажности и температуры полуфабриката. Различают кинетику сушки (изменение средних значений влажности и температуры заготовки во времени) и ее динамику (изменение влажности и температуры в каждой точке заготовки). Распределение меняющихся во времени полей влажности и температуры в объеме изделия определяет возможность появления опасных напряжений и брака. Если сушку проводят при малых перепадах температуры между полуфабрикатом и средой, малых скоростях и высокой влажности теплоносителя, то влажность полуфабриката медленно уменьшается от исходной W_0, а температура повышается до температуры мокрого термометра t_M. Центр заготовки прогревается медленнее, чем поверхность. Это период прогрева полуфабриката. На втором этапе (период постоянной скорости сушки) влажность заготовки меняется по линейному закону при постоянной температуре. После достижения

критической влажности $W_{кр}$ температура поверхности заготовки увеличивается, приближаясь к температуре сухого термометра $t_{сух}$, скорость сушки уменьшается, а влажность асимптоматически приближается к равновесной $W_р$. Температура в объеме полуфабриката растет медленнее, чем на поверхности. Этот период называется периодом падающей скорости сушки. Величина критической влажности $W_{кр}$ зависит от скорости сушки, размеров и строения полуфабриката. Равновесная влажность $W_р$ зависит от температуры и влажности в помещении. Сушить полуфабрикат до влажности меньше $W_р$ нецелесообразно. Обычно отформованные заготовки сушат до влажности 2-3 %, а кусковую глину – до 8-12 %. При сушке испарение воды происходит диффузионным путем. Движущей силой является разность парциальных давлений пара у поверхности и в объеме теплоносителя. Уменьшение влажности во внешних слоях заготовки сопровождается появлением градиента влажности в ее объеме, что вызывает диффузию капельножидкой воды из объема заготовки к поверхности.

При наличии градиента температуры на процесс влагопроводности накладывается процесс термовлагопроводностни: вода стремится переместиться в области с меньшей температурой. Термовлагопроводность связана с уменьшением поверхностного натяжения и вязкости воды при повышении температуры и движением пузырьков воздуха в капиллярах. При интенсивном подводе теплоты возможно испарение влаги в глубинных слоях заготовки и удалении воды по механизму паропроводности. Движущей силой процесса является перепад давления водяного пара.

Термоградиентный коэффициент δ зависит от влажности и имеет максимальное значение при критической влажности. Интенсивность сушки может быть повышена несколькими способами или их комбинацией:

- совмещением направления процессов влагопроводности и термовлагопроводностни при увеличении температуры заготовки по сравнению с температурой окружающей среды (теплоносителя); этот способ используют при сушке полых изделий (электроизоляторов, тиглей), помещая нагреватели во внутреннюю полость заготовки.

- увеличением коэффициента влагопроводности путем повышения пористости

заготовки и размеров частиц твердой фазы.

- снижением общего давления в сушиле. При удалении воды в порах заготовки образуются вогнутые мениски жидкости. Капиллярное давление увеличивается, уменьшается толщина прослоек жидкости, частицы сближаются, образуя каркас. При влажности, близкой к критической, капиллярные силы уравновешиваются силами трения, сближение частиц и усадка заготовки прекращается. Дальнейшее снижение влажности происходит за счет освобождения объема пор без изменения размеров. Изменение размеров полуфабриката в сушке характеризуют линейной или объемной усадкой, выраженной в процентах. Усадка зависит от влажности заготовки и размера частиц твердой фазы.

Обжиг. Процесс обжига изделий строительной керамики может быть условно разделен на четыре периода:

1) подогрев до 200°Си досушка-удаление физической воды из глины;

2) дальнейший нагрев до 700°С«на дыму» и удаление химически связанной

воды из глины;

3) «взвар» - до температуры обжига 980-1000°С- созревание черепа;

4) охлаждение, «закал» - медленное до 500°Си быстрое от 500 до 50°Собожженных изделий.

К этим реакциям добавляется выгорание топлива из изделия, если это топливо было введено в глину при подготовке массы; количество вводимого топлива может достигать 70-80 % от того количества, которое

необходимо для обжига. Такое производственное деление на периоды не вскрывает сущности реакций в глине при обжиге. При производственном обжиге глин никогда не достигается термодинамическое равновесие. Тем не менее, можно прибегнуть к расчету изобарно-изотермического потенциала ΔZ некоторых реакций с целью сопоставления возможности появления тех или иных фаз в глине при ее обжиге. Можно отметить шесть главных видов реакций, протекающих в рядовых глинах при обжиге:

1) выделение гигроскопической воды из глинистых минералов, если таковые присутствуют в глине;

2) окисление органических примесей;

3) выделение конституционной воды, т. е. дегидратация глинистых минералов и реакции в так называемых твердых фазах;

4) жидкофазные реакции и образование стекловидного расплава;

5) образование новых кристаллических фаз;

6) реакции декарбонизации и десульфуризации.

Первая группа реакций характеризуется небольшим эндоэффектом (I) на термограмме суглинка и гидрослюдисто-каолинитовой глины. Изменение усадки, прочности, потери массы сырца в сопоставлении с термограммами типовых глин I, II, III. При этом образуется водяной пар, давлением которого может разорвать изделие («лопанец») при слишком быстром подъеме температуры. Эта реакция сопровождается падением температуропроводности глины.

Вторая группа реакций - окисление органических примесей – характеризуется экзоэффектом (II) при 300-400°С. Часть этих примесей может остаться (при быстром подъеме температуры и недостаточном притоке и диффузии в толщу изделия кислорода воздуха) невыгоревшей, что обнаруживается по темной сердцевине в изломе изделия. При замедленном выгорании может произойти графитизация части углерода. Так как причиной ограничения действия кислорода оздуха на процесс выгорания углерода в глине выступает противоток CO и CO_3, то при более

быстром подъеме температуры влияние окислительной среды должно сокращаться, а влияние внутренней восстановительной среды - увеличиваться, что зависит от пористости и размеров изделия и от концентрации углерода. Глинистые минералы в процессе своей дегидратации действуют каталитически, содействуя горению углерода в глине, а выделяющаяся вода способствует выгоранию углерода по реакции:

$$C+H_2O=CO+H_2.$$

Наряду с этим может протекать отложение углерода в глине из газовой среды, содержащей 1-3 % CO при 400 и выше 1000°C. Скорость выгорания топлива по мере повышения температуры увеличивается, но только до стадии появления жидкой фазы в обжигаемой глине, после чего скорость выгорания резко снижается из-за ухудшения диффузии кислорода воздуха. Максимальное значение скорости выгорания топлива имеет место примерно при 780-800°C. Поэтому рекомендуется осуществлять выдержку в этом этапе обжига.

Третья группа реакций - дегидратация глинистых минералов – характеризуется эндоэффектом (III), который растягивается с 500 (450) до 600°C(700°C), а у некоторых каолиновых глин - до 900°Си также сопровождается падением температуропроводности. Эндотермическая реакция, начинающаяся около 500°Си оканчивающаяся около 700°C, заключается в удалении из каолинита химически связанной (гидратной) воды:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O.$$

Продукты разложения составляющих глины и керамические массы минералов ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, SiO_2, Al_2O_3 , CaO, MgO, Fe_2O_3 и др. окислы) в процессе обжига взаимодействуют между собой при высоких температурах (1000°C и выше) и образуют легкоплавкие силикаты, плавление которых вызывает спекание и размягчение глин. Степень спекания глинистых материалов зависит от температуры и длительности

обжига, от состава глинистого сырья, газовой среды, рода и количества плавней, а также от способа формования изделий. Газовая среда обжига влияет на интенсивность дегидратации; увеличение концентрации H_2O в газовой среде задерживает реакцию дегидратации по закону действующих масс; восстановительная среда, вызывая реакцию отщепления кислорода в активных условиях «оборванных связей», понижает температуру дегидратации, что показано на термограммах I, II, III сдвигом эндо- и экзоэффектов в восстановительной среде одной стрелкой влево, в парогазовой фазе - двумя стрелками вправо. Ход усадки, потеря массы и рост прочности $\sigma_{изг}$ при обжиге этих типов глин показаны кривыми в нижней части.

Не менее важную роль играет и газовая среда в печи, которая влияет на процессы, протекающие при формировании черепка, и поэтому она также должна регламентироваться режимом обжига. Эта среда может быть окислительной, нейтральной и восстановительной. Окислительная среда характеризуется избытком воздуха против того количества, которое теоретически необходимо для полного сгорания топлива. Присутствие 4-5 % кислорода в продуктах горения при обжиге изделий тонкой керамики типично для окислительной среды. Содержание кислорода в пределах 8-10 % свидетельствует о сильно окислительной среде и полезно при интенсивном выгорании органических веществ массы. Образование жидкой (стекловидной) фазы в гидрослюдистых глинах начинается по крайней мере с 700°С, но заметное развитие эти фазы получают лишь при температурах на 150-200°Свыше. Появление стеклофазы содействует дальнейшему растворению в ней некоторой части минеральных составляющих глины и новому минералообразованию. Стеклофаза обеспечивает спекание и образование черепа. С физической стороны действие стеклофазы характеризуется усадкой изделия. В зависимости от степени развития стеклофазы, что регулируется выдержкой и созреванием черепа, можно сообщить ему ту или иную плотность (пористость). Именно

в этом процессе и состоят операции выдержек - «взвар» и начала охлаждения - «закал», которые необходимо осуществлять: «взвар» - в пределах температур 980-1000°Си «закал» - до 800°С, а также длительностей для получения кирпича должного качества - ярко-красного (не алого) по цвету и звонкого при ударе. Кроме того, выдержка необходима для выравнивания температурного поля в печи. Охлаждение обожженных изделий — не менее ответственная операция. При 800-780°Счереп изделия строительной керамики находится в пиропластическом состоянии и переходит в твердое состояние, поэтому необходимо замедлять охлаждение во избежание появления напряжений, которые могут разрядиться местными разрывами (трещинами). Считают опасным также участок 650- 500°С в связи с обратимым превращением α-β-кварц. Спекание материала - существенный момент процесса обжига, так как к этому времени заканчивается формирование керамического изделия. Окончание спекания изделия характеризуется прекращением его усадки. Условными показателями спекшегося материала являются его водопоглощение. Спекаемость глины зависит от содержания в ней плавней и степени их дисперсности. На процесс формирования керамического черепка влияют: химический и гранулометрический состав сырья, соотношение компонентов в массе, а также температурно-газовый режим обжига. Образующиеся в процессе обжига глин и керамических масс легкоплавкие соединения проявляют себя двояким образом. Во-первых, они действуют химически, растворяя частицы минералов, образуя жидкую фазу и выделяя из раствора новые, более устойчивые мниералообразования, именуемые эвтектическими смесями. Во-вторых, они действуют физически, благодаря своей энергии поверхностного натяжения, сближая и уплотняя твердые частицы глины. Обжиг изделий грубой строительной керамики ведется до появления минимального количества легкоплавких соединений, которые связывают дегидратированные частицы глинообразующих минералов и зерна кварца,

что и обеспечивает достаточную механическую прочность изделий. Большое значение имеет подбор температурного режима обжига. Он должен быть таким, чтобы реакции дегидратации, декарбонизации, окисления и восстановления отдельных компонентов, составляющих глину, не налагались бы на реакции образования легкоплавких эвтектик. Эти реакции должны следовать одна за другой, но практически, вследствие сложного состава керамических масс, образование жидких соединений начиняется обычно ранее, чем закончатся декарбонизация, окисление и т. д. Температурный режим при выдержке и охлаждении определяется главным образом видом, формой и размерами изделий, а также температурным интервалом модификационных превращений в материале.

3.2 Метод пластического формования

При наличии рыхлых глин и глин средней плотности с влажностью не свыше 23-25 % применяют пластический способ переработки глин; для слишком плотных глин, плохо поддающихся увлажнению и обработке с низкой карьерной влажностью (менее 14-16 %) - полусухой способ переработки.

Технологическая схема производства изделий с пластическим способом подготовки массы, несмотря на свою сложность и длительность, наиболее распространена в промышленности стеновой керамики. Метод формования из пластических масс исторически сложился на основе пластических свойств глин и широко используется в керамической технологии. Способ пластического формования позволяет выпускать изделия в широком ассортименте, более крупных размеров, сложной формы и большей пустотности. В отдельных случаях предел прочности при изгибе и морозостойкость таких изделий выше, чем у изделий, полученных способом полусухого прессования из того же сырья.

Линейная усадка в сушке заготовок пластического формования составляет 6-8 %. Величины критической влажности и усадки зависят от режима сушки. Наибольшую усадку имеют заготовки, высушенные в равновесных

условиях. Чем выше температура и ниже влажность теплоносителя, тем меньше усадка. Рост градиента влажности в объеме заготовки увеличивает разницу между фактической и максимально возможной усадками. Эта разница (недопущенная усадка) вызывает появление механического напряжения. Если последнее превысит предел прочности материала, то в теле заготовки образуется трещина. Причиной появления трещин в период постоянной скорости сушки полуфабриката является перепад влажности между наружными и внутренними частями заготовки. Продолжительность сушки зависит от толщины высушиваемого изделия и не зависит от его плотности и площади поверхности. В период падающей скорости сушки усадки отсутствуют, поэтому сушку можно интенсифицировать, повысив температуру и скорость движения теплоносителя. В процессе сушки могут возникать различные дефекты. Тотальные трещины, проходящие через тело заготовки, возникают из-за больших скоростей прогрева заготовки, имеющей малый коэффициент влагопроводности, на первой стадии сушки. Срединные трещины возникают после образования жесткого каркаса частиц на краях заготовки, препятствующего усадке влажных центральных частей. Предотвратить образование краевых и срединных трещин можно, покрыв края влагоизолирующим веществом (маслами, растворами сульфитно-спиртовой барды или поливинилового спирта и т. п.). Рамочные трещины могут возникнуть при трении заготовки о подставку в процессе усадки. Этот вид брака характерен для кирпича пластического формования. Его можно предотвратить, периодически перекладывая изделия с грани на грань и используя подсыпки (песок, опилки, шамот). Микротрещины и волосяные трещины возникают при адсорбции воды из воздуха или дымовых газов высушенным полуфабрикатом. Этот вид брака можно предотвратить, прекратив сушку при влажности несколько выше, чем максимальная влагоемкость материала при данной температуре. Коробление изделий может возникнуть при односторонней сушке плоских изделий, например облицовочных плиток, при анизотропной структуре

полуфабриката, неравномерном распределении влаги в заготовке. Для оценки сушильных свойств глин и полуфабриката на их основе используют показатели чувствительности глин к сушке, характеризующие склонность материала к растрескиванию в период усадки. [2].

4. Экспериментальная часть

4.1. Состав и свойства вторичного необогащенного каолина Ангренского месторождения

Каолиновая глина Ангренского месторождения является ценным и переспективным сырьем для производства глиназема, огнеупорных, керамических, стеклообразных и других материалов. Исследование процессов, протекающих в них при повышенных температурах, представляет как практический, так и научный интерес, поскольку процессы образования высокотемпературных фаз определяют технологию производства и свойства материалов на основе глинистых материалов.

К настоящему времени накоплена большая информация как экспериментального, так и теоретического характера об особенностях фазовых превращений при нагревании этих глин. Однако наличие противоречивых предположений относительно природы продуктов их дегитратации требует более детального изучения этих промежуточных фаз. Поэтому предпринято систематическое исследование поведения при термической обработке необогащенного Агренского каолина. По внешнему виду Ангренский необогащенный каолин серого цвета жирный на ощупь. Текстура его плотная в комках, излом неровный, чешуйчатый. По минералогическому составу Ангренский необогащенный каолин каолинитово – гидрослюдистый. При действии10 % HCI каолин не вскипает. В составе прокаленного ангренского необогащенного каолина содержание AI_2O_3 находится в пределах 23,94 - 27,15 и он относится к группе полукислых, а по содержанию красящих оксидов – к группе сырья с низким содержанием красящих оксидов (см.табл.№1).

Огнеупорность Ангренской глины более 1600 ºС, согласно ГОСТ а 9169-75 она относится к огнеупорным глинам.

Числопластичности исследуемой пробы по Аттербергу равно 17, 41, она относится к средне она относится к малочувствительной группе сырья.

Химический состав проб необогащенного Ангренского каолина

Таблица № 1.

Пробы	Содержание компонентов в масс, %									
№	SiO_2	AI_2O_3	Fe_2O_3	aO	MgO	K_2O	A_2O	SO_3	п.п.п.	∑
1	61,39	22,26	2,15	0,89	0,28	1,12	0,19	1,13	11,01	100,62
2	60,45	23,01	2,31	0,78	Сл.	1,09	0,13	0,82	10,49	99,6
3	58,8	20,73	1,44	2,09	0,40	1,00	0,2	1,43	11,12	97,21
4	59,1	21,93	1,35	1,18	0,40	1,03	0,3	0,97	10,61	96,87

По результатом исследование механической прочности на изгиб в сухом состоянии каолин ангренский, согласно ГОСТ 9169-75, относится к группе глинистого сырья с умеренной механической прочностью.

Из таблицы видно, что пробы необогащенного каолина характеризуются близкими к химическим составам природного. На кривой (ДТА) дифференциального термического анализа проб наблюдается эндотермический эффект с интенсивными максимумами при 500ºС и экзотермической эффект при 960ºС.

На кривых ДТГ четка, фиксируется изменения веса образца и его скорости с возрастанием температуры. Изменение потери и все можно разделить на 3 периода. Первый период включает интервал температур до 480ºС или до температуры начала эндоэффэкта. Потери все происходя вследствие удаления гигроскопической влаги и окисления органических примесей. Второй период соответствует эндоэффэкта их характеризуется интенсивным выделением кристаллизационной воды. Здесь потеря веса наибольшая и составляет 6,3 %. В третьем периоде изменение веса обусловлено удалением остаточных гидроксильных групп и выделением

летучих компонентов при температурах 840-980ºС. По видимому ,в указанном интервале температур происходит удаление структурной воды, выделяющейся в области эндотермической реакции. Для определения кристаллических фаз, образующихся при повышенных температурах, исходные пробы тонко измельчались, подвергались изотермической термообработке при 600-1500 ºС и рентгенофазовому анализу. На рентгенограммах исходных каолинов наряду с дифракционными максимумами каолинита, интенсивно проявляются максимумы кварца. При температуре, соответствующей эндоэффекту, происходит изменение кристаллической воды. На рентгенограммах дифракционные линии каолинита исчезают, остаются только лишь линии кварца. Реакция выделения воды в общем виде описывается:

$$AI_2O_3\ 2SiO_2\ 2H_2O \rightarrow AI_2O_3\ 2SiO_2 + 2H_2O$$

удаление воды происходит по реакции:

$$OH + OH \rightarrow H_2O + O$$

протекающей внутри структуры и приводящей к разрыву межпакетных связей О ─ ОН. Энергия портеры гидроксила, для каолинита равна 6565 *ккал /моль/.* Продукты дегидратации представляют собой сложную тонкодисперсную смесь различных масс. основная масса при этом по составу и структуре, по видимому, соответствует структуре, метакаолиниту.

Природа метакаолинита изучалась многими исследователями, однако, невозможность получения его дифракционной картины не позволяет решать проблему метакаолинита. Большинство исследователей приходит к заключение, что процесс дегидратации каолинита сопровождается изменением структуры, но не полным ее разрушением. Следовательно, метакаолинит до некоторой степени метастабильно сохраняет наследственную структуру каолинита и является рентгеноаморфным промежуточным продуктом прокаливания.

При повышенных температурах начинается разложение метакаолинита на свободные аморфные оксиды – глиназем и кремнезем. В свою очередь из аморфного глинозема кристаллизуется - AI_2O_3, который активно взаимодействует с присутствующим кварцем, образуя муллит. Кристоболит образуется при перекристализации кремнезема, так как переход аморфного кремнезема в кристоболит обычное явление и энергетические выгоден, аналогично образованию кристоболита в случае кристаллизации кварцевого стекла.

Доказательством именно такого механизма образования высоко температурных фаз является данные рентгенографии, в частности появление кристоболита с момента образования муллита и постепенное к уменьшения и исчезновение кварца по мере развития муллита и кристоболита. На рентгенограммах появление линий муллита кристоболита наблюдается при температурах, незначительно превышающих температуру экзотермической реакции, посвящено ряд экспериментальных исследований, и единое представление по этому вопросу отсутствует.

Большинство исследователей приходят к заключению, что экзотермическая реакция обусловлена образованием муллита. Образование муллита и кристоболита легко обнаружить по появлению на рентгенограмме характерных линии 0,338 и 0,408 *нм*, соответственно. На ионизационных рентгенограммах, снятых с большой скоростью, эти линии из – за незначительной интенсивности при 1000 ºС трудно обнаружить, так как они перекрываются интенсивными линиями кварца 0,334 и 0,420 *нм*. По этому съемку рентгенограмм желательно производить по возможности с медленной скоростью.

Рентгенограммы вторичного, обожженного при различных температурах, обнаруживается характерные максимумы кварца, кристобалита, муллита. Здесь мы наблюдаем при 1000ºС появление линий высокотемпературных фаз 0,287 и 0,408 *нм*. Как видно из рентгенограмм,

с повышением температуры интенсивность линий муллита и кристобалита увеличивается. При 1500ºС уменьшается интенсивность рентгеновских рефлексов, в основном кристобалита. Это связано с растворением его в образовавшейся жидкой фазе благодаря присутствию при местных ионов.
Исследование инфракрасных спектров поглощения каолина показало присутствие следующих полос поглощения -1425, 810, 700 $см^{-1}$, характерных для кварца и кристобалита. (полоса поглощения -1620 $см^{-1}$) и муллита (широкая полоса поглощения 1050 - 1200).

Таким образом, результаты исследований основных этапов процессов дегидратации образования промежуточных фаз в Ангренском каолине показали последовательность фазовых превращений в широком интервале температур.

4.2 Химико минералогический состав и технологические свойства фосфогипса Алмалыкского химического завода

Поиска эффективных сырьевых материалов для получения и керамических материалов привели к изучению возможности использования в качестве основного компонента для получения стекол фосфогипса Алмалыкского химического завода, ранее не использовавшегося для этой цели.

На Алмалыкском химическом заводе фосфорная кислота экстрагируется методом сернокислотного разложения фосфоритной муки Каратау с осождением сульфата кальция в виде дигидрата. При смешении серной кислоты с фосфоритной мукой образуется фосфорная кислота и выпадает в осадок дигидрат сульфата (пульпа - суспензия).
Разложение муки протекает по уравнению:

$$Ca_5F(PO_4)_3\,5H_2SO_4+H_3PO_4 \rightarrow \underbrace{5CaSO_4\,2H_2O}_{\text{осадок}} + \underbrace{3H_2PO_4}_{\text{раствор}}+HF$$

Осадок состоит в основном из двуводного сульфата кальция и содержит примеси нерозложившигося фосфата, фосфорнокислых солеи и силикатов. Количественное содержание примесей зависит от минерального

состава исходного сырья, налаженности производства, исправности аппаратуры, технологической дисциплины и т.д.

Силикаты легко разлагается кислотами, выделяя в раствор ионы Na,K,AI и кремнекислоту.

Исследования показали, что содержание фтора в фосфогипсе составляется не более 0,1 – 0,4 %. Влажность фосфогипса зависит от качества работы вакумфильтра и калеблится от 30 до 40 %. Объемный вес влажно фосфогипса все рыхлом состоянии варьирует от 0,531 до 0,581 *т/м*^{3} и в среднем составляет 0,556 *т/м*^{3}, фосфогипса, высушенного до постоянного веса в рыхлом состоянии, от 0,508 до 0,526 *т/м*^{3}, в среднем 0,517 *т/м*^{3}. Внешне фосфогипс Алмалыкского хим. Завода – легкокомкуюшиися материал серого цвета с шелковистым блеском. Обладает специфическим запахом, сложение рыхлое, текстура беспорядочная структура мономинеральная. Малоувлажненный материал представлен комками, слагающимися в рыхлую массу межкомковыми пустотами. В высушенном виде это мелкодисперсный порошок. В табл. №2 приведены гранулометрический состав фосфогипса. По данным ситового анализа, преобладающая фракция фосфогипса – частички размером 1,6 – 0,4 и 0,16 – 0,1 *мм*. Содержание фракции меньше 50 *мк* 2-3 %. Уд. вес фосфогипса, высушенного в естественный условиях составляет 2340 - *кг/м*^{2}, как у природного двуводного гипса. Удельная поверхность, определенная методом воздухопроницаемости, колеблется от до *м*^{2}*/кг*.

Гранулометрический состав фосфогипса

Таблица № 2.

Характеристика сит			Остаток на ситах, %		
Номер сетки	Число ячеек	Проба№1	Проба №2	Проба №3	Проба №4
2,5	11,2	5,56	5,15	6,04	5,58
1,6	23,8	8,85	9,11	8,92	8,96

0,4	331	37,66	36,5	37,36	37,61
0315	494	2,06	2,10	1,92	2,03
016	1480	9,96	9,85	9,05	9,62
01	3400	28,10	28,01	27,73	27,94
0063	8270	5,40	5,95	6,03	5,79
005	13900	1,25	2,00	1,73	1,66
Прошло сито в $см^2$	13900	1,16	1,33	1,22	1,23
	Итого	100,00	100,00	100,00	100,00

Для исследования с целью возможности использования фосфогипса Алмалыкского химического завода в стекольной промышленности из различных мест отвалов были отобраны пробы фосфогипса. Различными методами всестаронее изучены состав, структура и свойства фосфогипса.

Для удаления влаги отобранные пробы выдерживали в эксикаторе над концентрированной и серной кислоты в течение трех суток. После тщательного измельчения они подвергались химическому и термографическому анализом.

Химический состав фосфогипса довольно постоянен и в основном содержит двуводный гипс с примесью кремнезема и незначительные количества P_2O_5, P_2O_3. Гидроскопическая влага колебалась в пределах 30,5-33,10 %, гидратная вода 19,05-19,5 %. Расчетное количество двуводного гипса 87-96 %.

По данным анализа полученных рентгенограмм можно судить о близкой кристаллической структуры всех проб фосфогипса, взятых из различных мест отвала а разное время. На рентгенограммах наблюдается в основном линии дифракционных максимумов двуводного гипса со значениями межплоскостных расстояний: d=0,750; 0,425; 0,378; 0,304; 0,286; 0,267; 0,189 *нм*, линии кварца: d=0,333; 0,244; 0,221; 0,180 *нм*, которой составляет основную массу примесей.

При нагревании фосфогипс начинает терять кристаллизационную воду. При 150 ˚С интенсивность дифракционных максимум двуводного гипса уменьшается, появляются новые линии 0,596; 0,297; 0,273; 0,183; 0,168; 0,165 отвечающие полуводному сульфату кальция при температуре нагрева 200˚С двуводный гипс в составе фосфогипса переходит в полуводный и частично в ангидрит. При 250˚С и выше интенсивность линии полуводного гипса начинает сильно уменьшатся. С повышением температуры обжига до 400˚С и выше появляются более интенсивные линии ангидрита. При температуре 250 ˚С и выше линия кварца исчезают, что свидетельствует о взаимодействии O_2 с CaO с образованием силиката кальция (0,682). при 1300˚С и 1400˚С, кроме ангидритовых, наблюдается линия 0,268 нм, соответствующая твердому раствору силикофосфата кальция.

Кривые ДТА фосфогипса имеют ярко выраженный двойной эндотермический эффект дегидратации двуводного гипса, появляющийся в интервале 100-180˚С. Начало первого эндотермического эффекта фосфогипса проявляется при 100˚С против 110˚С в гипсе и достигает максимума при 145˚С. Активная дегидратация начинается при более низкой температуре. Снижение температуры начало первого эндотермического эффекта, возможно, обусловлено примесями, содержащимися в фосфогипсе. Они могут быть представлены как механическими включениями, так и входит к кристаллическую решетку сульфата кальция (напр. $CaHPO_4\ 2H_2O$).

Таблица № 3.

Пробы	Химический состав проб фосфогипса										
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	P_2O_5	п.п.п	∑
1	13,01	0,94	25,2	0,71	2,21	0,29	0,25	39,71	1034	17,08	99,9

2	8,89	0,34	29,68	0,40	0,16	0,06	0,15	43,69	1034	14,89	99,6
3	13,79	0,58	31,33	0,68	Сл.	0,25	0,14	44,33	2095	6,5	99,56
4	10,12	0,68	34,75	0,83	Сл.	0,40	0,33	41,24	1,81	9,85	99,56
5	8,50	0,96	31,89	0,64	0,51	0,16	0,12	44,32	2,75	10,47	99,80
6	10,16	1,05	32,44	Сл.	Сл.	0,21	0,24	45,28	2,44	6,25	97,54

4.3. Методы приготовления и исследования опытных составов керамических масс

При составлении керамических масс различного химического состава основой служил состав керамической массы для изготовления кирпича строительного назначение. В процессе исследования глина постепенно заменяет фосфогипсом, чтобы установить взаимосвязь между свойствами масс и их составом. Исследуемые составы опытных керамических масс приведены в таблице.

Исходные сырьевые материалы предварительно измельчали и затем на их основе составляли серии составов шихт с заданным соотношением компонентов. Приготовлением, таким образом шихты подвергали тонкому мокрому помолу до прохождения через сито № 0063 (3-5 %). Полученный пресс порошок после увлажнения до 5 % пропускали через сито №16 и брикетировали в виде таблеток полусухим прессованием под давлением 20 *МПа*. Формование свойства экспериментальных пресс – порошков оказывается удовлетворительными. После прессование образцы четкие углы и грани и достаточную прочность. После сушки трещины и посечки отсутствовали. Усадка в воздушно сухом состоянии 1 %. Образцы обжигами в электрической печи в широком интервале температур (800-100˚С). Выдержка при конечной температуре 3 *ч*.

В качестве исходных веществ для приготовления а исследования опытных образцов послужили следующие сырьевых материалы:

- фосфогипс Алмалыкского химического завода;

- необогащенный каолиновая глина Ангренского месторождения;
- опилка от мебельного цеха.

В процессе исследования опытных составов кирпича определяем следующие основные состава: плотность, придел прочности при сжатии, придел прочности при изгибе, водопоглощение, морозостойкость, фазовый состав.

Плотность исследованных образцов определялось пикнометрическим методом в толуоле рои температуре 20˚С величину плотности образцов рассчитывали по формуле:

$$d = \frac{(\rho_2 - \rho_1) \cdot f}{\rho_3 + (\rho_2 - \rho_1) - \rho_2}$$

где d - плотность в *кг/м*^{3}, ρ_1 - все пустого пикнометра в *г*, ρ_2 - вес пикнометра с толуолом, ρ_3 - вес пикнометра с керамическим образцом в *г*, f - удельный вес толуола 786,7 *кг/м*^{3}.

Предел прочности при сжатии кирпича при изгибе кирпича определяли по ГОСТ 8462. Методы определения предела прочности при сжатии керамического, силикатного кирпича. Образцы измеряли с погрешностью до1 *мм*. Каждый линейный размер образца вычисляли как среднее арифметическое значение, который получено результатам измерений двух средних линий противолежащих поверхностей образца. Диаметр цилиндра вычисляли как среднее арифметическое значение результатов четырех измерений: в каждом торце по двум взаимно перпендикулярным направлениям.

Испытание образцов на сжатии. На боковые поверхности образца наносили вертикальные осевые линии. Образец устанавливали в центре плиты пресса, совмещая геометрические оси образца и плиты, и прижимали верхней плитой пресса.

Нагрузка на образец должна возрастать непрерывно и равномерно со скоростью, обеспечивающей его разрушение через 20-60 *с* после начала испытания. Предел прочности при сжатии образца вычисляли по формуле

$$R_{сж}=\frac{P}{F},$$

где Р- наибольшая нагрузка, установленная при испытании образца, *МН (кгс)*;

F- площадь поперечного сечения образца, вычисляемая как среднее арифметическое значение площадей верхней и нижней его поверхности, $м^2$ *(*$см^2$*)*.

При вычислении предела прочности при сжатии образцов из двух целых кирпичей толщиной 88 *мм* или из двух их половинок результаты испытаний умножали на коэффициент 1, 2.

При вычислении пределов прочности при сжатии образцов-кубов и образцов-цилиндров из природного камня результаты испытаний умножали на коэффициент, указанный в таблице № 4.

При вычислении предела прочности при сжатии образцов из керамического кирпича полусухого формования, изготовленных по результаты испытаний умножали на коэффициент, вычисленный в соответствии с обязательным приложением. [13].

Предел прочности при сжатии образцов в партии вычисляли с точностью до 0,1 *МПа* как среднее арифметическое значение результатов испытаний установленного числа образцов.

Таблица № 4.

Размер ребра куба или диаметра d и высоты h цилиндра (d=h), *мм*	Коэффициент для	
	Кубов	цилиндров
200	1,05	-
150	1,00	1,05
100	0,95	1,02
70	0,85	0,91
От 40 до 50	0,75	0,81

Массу, среднюю плотность, водопоглощение и морозостойкость изделий определяли по ГОСТ 7025. Водопоглощение определяли при насыщении образцов водой температурой (20±5)°С при атмосферном давлении.

Марку кирпича по морозостойкости определяли по числу циклов попеременного и замораживания и оттаивания, при котором на изделии не возникают признаки видимых повреждений: шелушение, расслоение, растрескивание, выкрашивание, а также изменение дефектов внешнего вида.

Выкрашивания диаметров до 3 *мм*, образовавшиеся в месте резки кирпича или вследствие гидратации извести, не учитывали как признаки повреждения поверхности изделия при испытании на морозостойкость.

Кирпич считали морозостойким, если средняя по пяти образцам потеря прочности средняя по пяти образцам потеря массы – не более 3 %.

Испытание образцов на изгиб. Образец устанавливали на двух опорах пресса. Нагрузку прикладывали в середине пролета и равномерно распределяли по ширине образца согласно чертежу. Нагрузка на образец должна возрастать непрерывно со скоростью, обеспечивающей его разрушение через 20-60 с после начала испытаний.

Предел прочности при изгибе $R_{изг}$, (*кгс/см*^{2}),образца вычисляли по формуле

$$R_{изг}=3Pl/2bh^2$$

где Р- наибольшая нагрузка, установленная при испытании образца, *МН (кгс)*; *l*- расстояние между осями опор, *м (см)*; b- ширина образца, м (см); h- высота образца посередине пролета без выравнивающего слоя, *м (см)*.

Предел прочности при изгибе образцов в партии вычисляли с точностью до 0,05 *МПа* как среднее арифметическое значение результатов испытаний установленного числа образцов.

При вычислении предела прочности при изгибе образцов в партии не учитывали образцы, пределы, прочности которых имеют отклонение от

среднего значения предела прочности всех образцов более чем на 50 % и не более по одному образцу в каждую сторону. [14].

Термический коэффициент линейного расширения образцов рассчитывать по химическому составу.

Фазовый состав образцов были выявлены на основании данных рентгенографического и дифференциально-термического анализов.

4.4 Исследование синтеза и свойства керамических масс на основе каолиновых глин и фосфогипса

При разработке новых составов керамических масс одна из основных задач заключается в изыскании и исследовании соответствующих сырьевых материалов с этой точки зрения перспективны вторичные сырье и отходы производства. Практический интерес в производства керамического кирпича представляют каолиновые глины и фосфогипс.

Целью настоящей работы является экспериментальные исследования возможности получения и изучения свойства кирпича на основе каолина и фосфогипса.

Для исследования приготовлено несколько составов керамических образцов, шихтовый состав которых изменяется в следующих приделах:

Каолиновая глина: 65-85 %

Фосфогипс: 10-25 %

Опилка: 5-10 %

Материальные составы и изученные физико-химические свойства исследуемых керамических степенных образцов приведены в таблице.

Спекание образцов осуществляли в печи электрического сопротивления при 800-1000 ˚С с температурным шагом 50˚С. При достижении необходимой температуры образцы выдерживали в течение часа, охлаждали и подвергали физико-химическим исследованиям. Определяли усадку, придел прочности при сжатии, плотность, придел прочности при изгибе, водопоглащение, морозостойкость спеченный образцов.

Установлено, что усадка термообработанных образцов увеличиваться с повышением температуры обжига. Экспериментальный исследования показании, что образцы, содержащие более 15 % фосфогипса в исходной смеси, имеют меньшую усадку, чем содержащие 5-10 % фосфогипса. Водопоглашение обожженные при различных температурах образцов зависит от содержание фосфогипса и температур.

Данные исследований свидетельствуют о том что в керамической массе, состоящей из 85 % глина и 10 % фосфогипса твердофазных процессы протекают наиболее интенсивно, вследствие чего спеченные образцы характеризуются высокой плотностью – 1800 *кг/м*^{3}. Анализ экспериментальных позволяет заключить, что процесс спекания при 100˚С протекает в твердом состоянии, а вини – с участием жидкой фазы, которая интенсифицирует процессы спекания и твердофазных превращений.

Установлено, что прочность исследуемых образцов при температуре 800˚С несколько повышается. При температуре выше 800˚С прочность их возрастает и при 950˚С достигает наиболее высоко значения. Повышения прочности и морозостойкость образцов обусловлено упрочняющим эффектом стеклофазы.

Закономерности свойств керамических образцов, содержащих фосфогипса в зависимости от состава, послужили основанием для разработке новых составов керамического кирпича на основе композиций каолиновой глины и фосфогипса, что открывает широкие возможности практического использование отходов производства для получения керамических строительных материалов.

Результаты рентгенографического, петрографического и дифференциально-термических анализов подтверждают наличие линии минералов двуводного гипса и кварца, который составляет основную массу примесей. [3].

Изучены комплекс свойств кирпича и рекомендованы оптимальный состав с улучшенными физико-механическими и химическими свойствами.

Оптимальный состав содержит мас. %: глина – 80 %, фосфогипс – 10 %, опилка 10 %.[4].

Химический состав спеченных образцов

Таблица № 5.

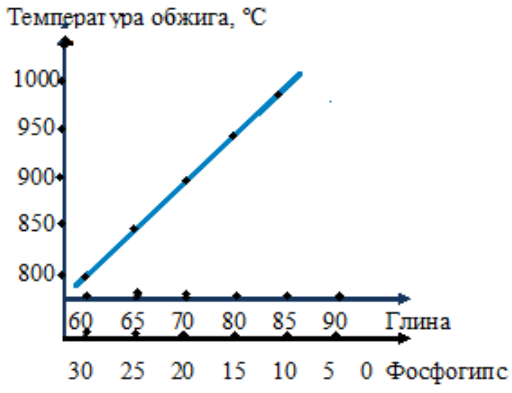
	Sio_2	Cao	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	Na_4O	K_2O	P_2O_5	SO_3	п.п.п.	∑
1	43,72	20,69	0,92	1,20	1,17	0,268	0,11	0,34	10,01	11,40	89.828
2	45,62	16,59	6,54	5,04	0,34	0,19	0,83	1,06	7,94	11,10	95,25
3	48,01	21,32	1,75	1,00	1,32	0,184	1,22	1,05	0,02	6,18	81,054
4	50,42	18,794	2,24	0,93	0,29	0,18	0,93	1,034	3,97	2,60	81,388
5	53,51	19,964	2,35	0,98	0,31	0,19	0,98	1,094	3,97	11,16	94,408

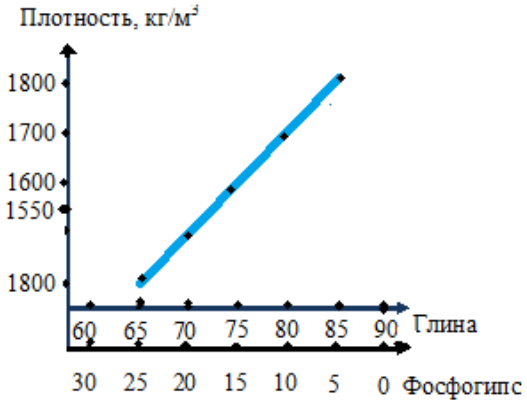
Физике – химические свойство керамического кирпича

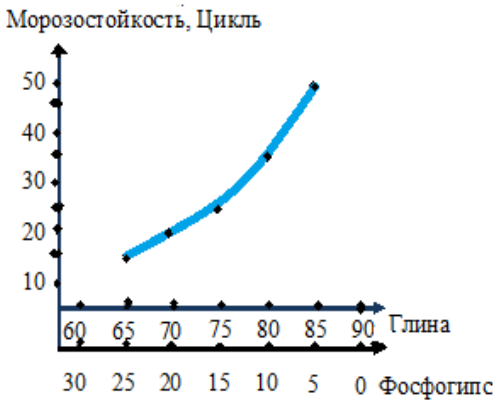
Таблица № 6.

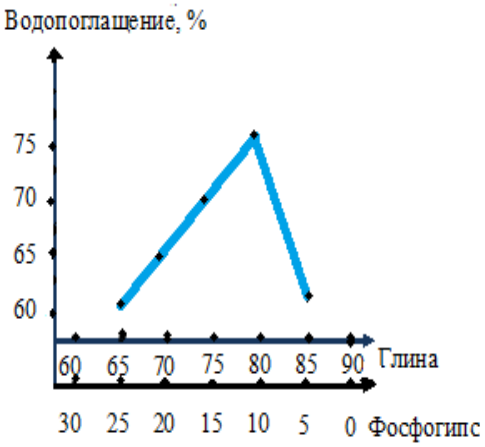
Индекс Массы	Материальный состав			Огневая усадка, %	Темература обжига, ºС	Придел прочности при сжатии МПа(кгс/см^2)	Предел прочности при изгибе, МПа(кгс/см^2)	Водопоглашение,%	Морозо-стойкость, цикл
	глина	Фосфогипс	опилка						
1	65	25	10	9,2	800	110	50	6	15
2	70	20	10	9,4	850	120	55	6,5	20
3	75	15	10	9,6	900	125	60	7	25
4	80	10	10	9,8	950	150	75	7,5	35
5	85	10	5	9,9	1000	120	55	6	50

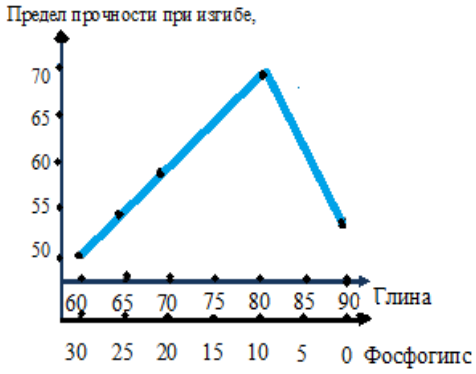
Зависимости физико-химическое свойство образцов от материального состава керамических масс.











Показана возможность получения строительного кирпича на основе отходов химической промышленности фосфогипс, вторичного каолиновой глины и можно рекомендовать для практического использования. Ожидаемый экономический эффект от применение составляет 15 % от суммы производственных расходов.

Таким образом, введение в керамическую массу фосфогипса положительно влияет на спекание и реакции в твердой фазе, а также

формирование плотности и спеченной структуры керамических образцов. Выявлены оптимальные составы керамических масс, содержащих 10-15 мас. % фосфогипса.

5. Технологическая часть

5.1.Ассортимент и характеристика выпускаемой продукции

Кирпич глиняный пластического прессования - наиболее распространённый стеновой керамический материал. Обычно заводы вместе с кирпичом выпускают эффективные и большеразмерные камни, кирпич и камни лицевые; к этой же группе материалов относится и кирпич полусухого прессования. Кирпич и камни по ГОСТ 530-95 изготовляют из глинистых и кремнезёмистых пород (трепела, диатомита), лёссов и промышленных отходов угледобычи, углеобогащения, а также зол, шламов с минеральными и органическими добавками или без них. Кирпич можно изготовлять полнотелым или пустотелым, а камни - только пустотелыми.

5.2. Основные параметры и размеры

Кирпич и камни в зависимости от размеров подразделяются на виды, указанные в таблице № 7.

Таблица № 7.

Вид изделий	Длина	Ширина	Толщина
Кирпич	250	120	65
Кирпич утолщённый	250	120	88
Кирпич модульных размеров	288	138	63
Камень	250	120	138
Камень модульных размеров	288	138	138
Камень укрупнённый	250	250	138
Камни с горизонтальным расположением пустот	250	250	120

Фото № 6. Керамический кирпич.

По теплотехническим свойствам и плотности (объёмной массе) кирпич и камни в высушенном до постоянной массы состоянии подразделяются на три группы:

- эффективные, улучшающие теплотехнические свойства стен и позволяющие уменьшить их толщину по сравнению с толщиной стен, выполненных из обыкновенного кирпича. К этой группе относят кирпич плотностью не более1400 *кг/м*^{3} и камни плотностью не более 1450 *кг/м*^{3};
- условно эффективные, улучшающие теплотехнические свойства ограждающих конструкций. К этой группе относят кирпич плотностью свыше

1400 *кг/м*^{3} и камни плотностью свыше1450 и до 1600 *кг/м*^{3}*;*

- обыкновенный кирпич плотностью свыше 1600 *кг/м*^{3}.

Масса кирпича и камней должна удовлетворять требованиям ГОСТ 22951-78.

По прочности кирпич и камни подразделяют на марки 300,250, 200, 175, 150,

125, 100, 75.

По морозостойкости кирпич и камни подразделяются на марки Мрз 15, Мрз

25, Мрз 35 и Мрз 50.

5.3. Технические требования

Кирпич и камни должны удовлетворять требованиям настоящего стандарта и изготовляться по технологическим регламентам, утверждённым в установленном порядке.

Кирпич керамические имеют форму прямоугольного параллелепипеда с прямыми рёбрами и углами и ровными гранями на лицевых поверхностях. Поверхность граней может быть рифлёной. Допускается изготовление кирпича и камней с закруглёнными углами радиусом закругления до 15 *мм*. Пустоты в кирпиче и камнях должны располагаться перпендикулярно или параллельно постели и могут быть сквозными и несквозными. Размер сквозных цилиндрических пустот по наименьшему диаметру должен быть не более 16 *мм*, ширина щелевидных пустот - не более 12 *мм*. Диаметр несквозных пустот не регламентируется. Размер горизонтальных пустот не регламентируется. Толщина наружных стенок кирпича и камней должна быть не менее 12 *мм*.

Общее количество кирпича и камней с отбитостями, превышающими допускаемые, не должно быть более 5 %. Количество половника в партии не должно быть более 5 %. Половником считают изделия, состоящие из парных половинок или имеющие трещины протяжённостью по постели полнотелого кирпича более 30 *мм*, пустотелых изделий - более чем до первого ряда пустот (на кирпиче на всю толщину, на камнях на ½ ложковых или тычковых граней).

Недожог и пережог кирпича и камней являются браком; поставка таких изделий потребителю не допускается. Известковые включения (дутики), вызывающие после испытания разрушение изделий или отколы на их поверхности размером по наибольшему измерению от 5 до 10 *мм* в количестве более трёх, не допускаются. Водопоглощение кирпича и камней, высушенных до постоянной массы, должно быть для полнотелого кирпича не менее 8 %, для пустотелых изделий - не менее 6 %. Кирпич и

камни в насыщенном водой состоянии должны выдерживать без каких-либо признаков видимых повреждений (расслоение, шелушение, растрескивание, выкашивание) не менее 15, 25, 35, и 50 циклов попеременного замораживания и оттаивания, в зависимости от марки по морозостойкости. [24].

Кирпич и камни высшей категории качества должны удовлетворять требованиям:

- пустотелые должны быть эффективными или условно эффективными и иметь марку по прочности не менее 100;
- полнотелый кирпич должен иметь марку по прочности не менее 150;
- морозостойкость изделий должна быть не менее Мрз 25;
- общее количество кирпича и камней с отбитостями, превышающими допускаемые, не должно быть более 3 %.

Кирпич керамический полнотелый с размерами:

- длина 250 ± 5 *мм*;
- ширина 120 ± 4 *мм*;
- толщина 65 ± 13 *мм*.

Кирпич применяется в строительстве для кладки наружных и внутренних стен и других элементов зданий и сооружений, а также для изготовления стеновых панелей и блоков. [25].

5.4. Выбор сырьевой базы и энергоносителей

Кирпич изготовляют из чистых глин либо из глин с добавкой непластичных материалов. В ряде случаев в состав шихты вводят выгорающие добавки. Основным сырьём для производства кирпича являются легкоплавкие глины – горные землистые породы, способные при затворении водой образовывать пластическое тесто, превращающееся после обжига при 800- 1000^0С в камнеподобный материал. Легкоплавкие глины относятся к остаточным и осадочным породам. Для производства кирпича наибольшее применение нашли элювиальные, ледниково-моренные, гумидные, аллювиальные, морские и некоторые другие глины и

суглинки. Для определения возможности использования глин и суглинков для производства стеновых материалов необходимо знать их зерновой, химический и минералогический состав, пластичность и технологические свойства. Наиболее ценной для производства кирпича является глинистая фракция, содержание которой не должно быть менее 20 %. Очень важно для характеристики глины содержание в ней глинозёма Al_2O_3, повышающего технологические свойства сырья: в легкоплавких глинах оно колеблется в пределах от 10 до 15 %. Содержание кремнезёма SiO_2 колеблется в пределах от 60 до 75 %. В глинах часть кремнезёма находится в связанном виде в глинообразующих минералах и в несвязанном виде как примесь, обладающая свойством отощающих материалов. Кальций содержится в глинах в виде карбонатов и сульфатов, а магний - в виде доломита. В некоторых сортах глин наличие кальция и магния в пересчете на их окислы (CaO и MgO) достигает 25 %, но, как правило, общее их содержание не превышает 5-10 %. Обычно соединения кальция и магния отрицательно влияют на спекаемость и прочность керамических изделий. При наличии в глинистых породах свыше 20 % карбонатных примесей они не могут использоваться без соответствующей обработки или обогащения. Окислы железа, титана, марганца и других металлов содержатся в глинах в количестве до 10-12 % и оказывают существенное влияние на целый ряд важнейших свойств керамических изделий. Наибольшее влияние оказывают окислы железа, находящиеся в глине в виде окиси Fe_2O_3 и гидроокиси $Fe(OH)_3$ и окислы марганца MnO_2. Они улучшают спекаемость изделий и придают им окраску. Калий и натрий входят в глины в виде щелочных оксидов, содержание которых находится в пределах 3,5-5 %. Сера присутствует в глинах в различных соединениях, ее содержание не оказывает на качество стеновых керамических изделий. Органические вещества обычно содержатся в глинах в количестве от 5-10 %. При обжиге изделий они выгорают, увеличивая пористость черепка. В зависимости от

содержания в глине органических веществ, воды и карбонатов ($CaCO_3$, $MgCO_3$) находится показатель потерь при прокаливании.

Глинообразующие минералы, определяющие основные свойства глин, представляют собой в основном гидросиликаты алюминия, содержащие кремнезем и оксиды железа, а также сульфаты, карбонаты и растворимые в воде соли различных металлов. Наиболее важным свойством глины является ее пластичность, т.е. способность при добавлении к ней воды образовывать тесто, которое под воздействием внешних усилий может принимать любую форму и сохранять ее после прекращений действия внешних усилий. В качестве непластичных материалов применяют крупнозернистый песок, шлак, дегидратированную глину, шамот (бой изделий), в качестве выгорающих добавок – молотый уголь, торф и опилки. Также используют добавки, улучшающие природные свойства глины.

Характеристика сырья. В проектируемом участке для производства керамического кирпича в качестве основного компонента используем глину Ангренского месторождения. Данная глина является среднепластичной, среднедисперсной, среднечувствительной к сушке, полукислой со средним содержанием крупных включений.

Карьерная влажность глины – не более 21 %.

Число пластичности – 20.

Коэффициент чувствительности к сушке – 1,55.

Общая усадка – 11,4 %.

Воздушная усадка – 7 %.

Так как глина среднепластичная и среднечувствительная к сушке, необходим ввод корректирующих добавок, уменьшающих пластичность, коэффициент усадки и коэффициент чувствительности к сушке. Поскольку глина обеспечивает высокую прочность кирпича, рекомендуется ввод корректирующей добавки – древесных опилок. Древесные опилки продольной резки очень эффективно уменьшают пластичность глины на

стадии формования, увеличивают прочность сырца и полуфабриката после сушки, армируя массу своими волокнами, уменьшают коэффициент усадки к сушке, т. к. улучшают влагоотдачу и уменьшают воздушную усадку. В процессе обжига они играют роль выгорающей добавки, тем самым обеспечивают равномерный прогрев изделий по садке и увеличивает пористость готовых изделий. Увеличение пористости уменьшает массу кирпича, увеличивает тепло- и звукоизоляционные свойства и, естественно, несколько уменьшает прочность готовых изделий. В качестве выгорающей добавки используются древесные опилки (ТУ-313-64). Влажность опилки не более 30 %, гранулометрический состав: содержание фракции более 5 *мм* не допускается; от 1 до 5 *мм* – 85 %; менее 1 *мм* – 15 %. В качестве отощающей добавки используется шамот (отходы собственного производства, половняк-бой). Влажность шамота – 5-9 %. Гранулометрический состав: крупность зёрен от 1 до 5 *мм* – 85 %; менее 1 *м* – 15 %. Содержание фракций более 5 *мм* не допускается. Ввод шамота способствует уменьшению пластичности на стадии формования, уменьшению коэффициента усадки на стадии сушки, и в итоге увеличению прочности изделия.

5.5. Характеристика топлива

Газообразное топливо отличается от жидкого и твердого рядом преимуществ, важнейшими из которых являются: легкое, удобное регулирование процесса горения и возможность полной механизации и автоматизации его, простота топливного хозяйства и оборудования; отсутствие золы при сжигании; лучшие санитарно-гигиенические условия труда, обслуживающего персонала. В состав газообразного топлива входят горючая часть и балласт. Горючая часть представляет собой механическую смесь простейших горючих газов, таких как водород, метан, пропан, бутан и других газообразных углеводородов. Балластом являются негорючие газы, в том числе углекислый газ CO_2 , азот N_2 и кислород O_2. При добыче газа в его составе имеются также водяные пары, смолистые вещества,

минеральная пыль. Однако перед подачей газа потребителям его очищают, в результате чего содержание примесей сводится к минимуму. В качестве топлива при проектировании будем использовать природный газ Березовского месторождения Тюменской области.

5.6. Обоснование состава композиции

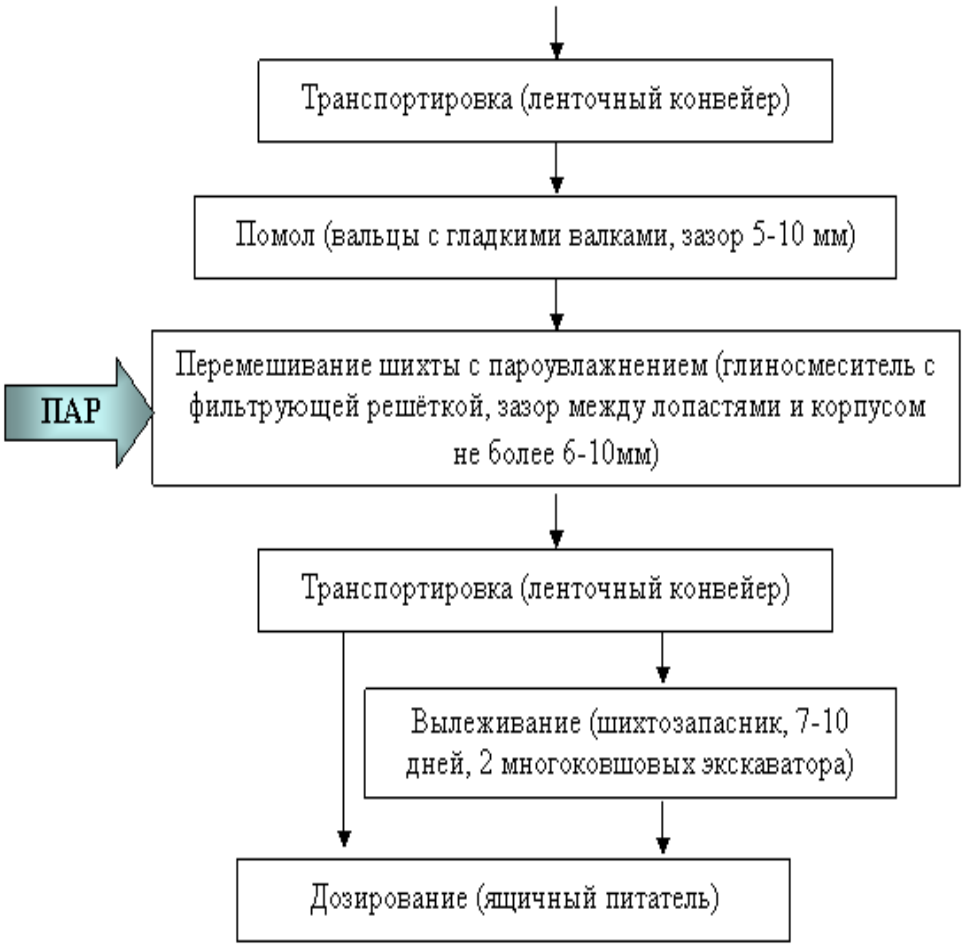
В производстве керамического кирпича используется глина Ангренского месторождения, она составляет основную часть шихты- 2,0 $м^3$ на 1000 шт. кирпича. Поскольку эта глина имеет число пластичности 20 и является среднечувствительной к сушке, необходим ввод добавок. Для уменьшения чувствительности к сушке вводится выгорающая добавка (опилки древесные) - 0,27 $м^3$ на 1000 шт. кирпича. Для уменьшения числа пластичности глины вводится отощающая добавка - 0,2 $м^3$ на 1000 шт. кирпича. В качестве шамота используется бой и брак изделий, что позволяет не только уменьшить число пластичности глины, но и утилизировать отходы производства.

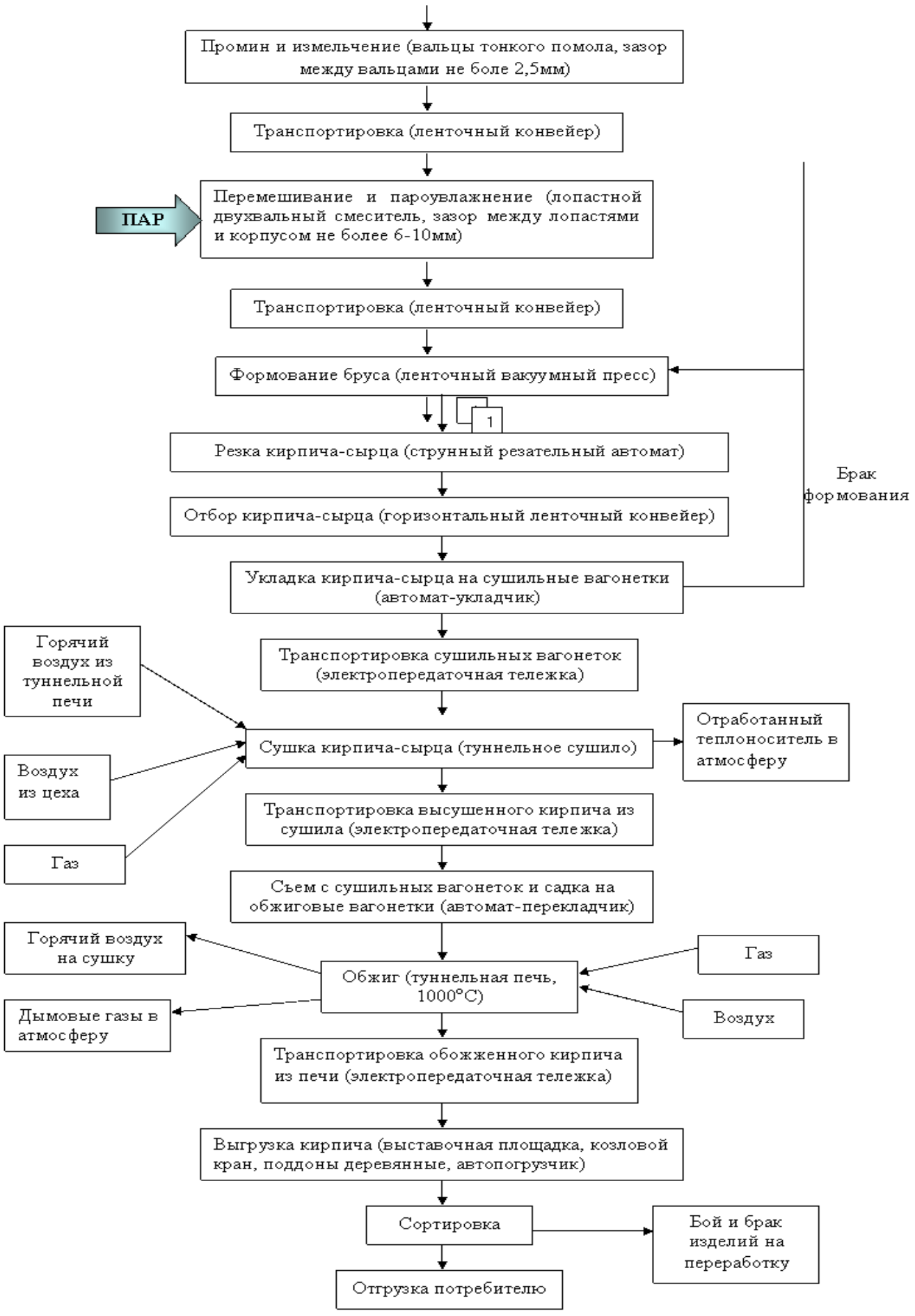
5.7.Описание технологической схемы

Глину добывают на карьере многоковшовым экскаватором и автотранспортом отвозят на хранение в глинозапасник завода. Из глинозапасника глина подается в бункер глинорыхлителя, а после рыхления направляется на дозирование, осуществляемое ящичным питателем. Древесные опилки привозят автотранспортом, хранят в бункере, откуда подают на просеивание на сито-бурат. Частицы размером более 5 *мм* удаляют в отвал. После просеивания по элеватору опилки отправляют на хранение в бункер запаса, откуда они подаются на дозирование, осуществляемое ленточным питателем. Брак обжига из бункера хранения дозируют, подают в щековую дробилку и дробят. Далее измельченный шамот транспортируют ленточным конвейером и элеватором на измельчение в молотковую дробилку. После измельчения в молотковой дробилке шамот просеивают на виброгрохоте. Фракцию с

размером частиц более 5 мм отправляют на домол, а фракцию с размером частиц менее 5 *мм* отправляют на хранение в бункер запаса. Из бункера шамот подается на дозирование, осуществляемое ленточным питателем. Смешение компонентов (глина, опилки, шамот) осуществляют на ленточном конвейере. Данная смесь поступает в камневыделительные вальцы для удаления каменистых включений, после чего она транспортируется на измельчение и перемешивание в бегуны мокрого помола. Далее шихта поступает на помол в вальцы с гладкими валками. После помола шихта отправляется на перемешивание с пароувлажнением в глиносмеситель с фильтрующей решёткой, которая служит для удаления из глины остатков растительного происхождения. Переработанную массу отправляют на вылеживание в течение 7-10 дней в шихтозапасник. Здесь происходят различные физико-химические процессы, и свойства формовочной

рис. 7. Технологическая схема проектируемого производства.




Промин и измельчение (вальцы тонкого помола, зазор между вальцами не боле 2,5мм)
Транспортировка (ленточный конвейер)
ПАР
Перемешивание и пароувлажнение (лопастной двухвальный смеситель, зазор между лопастями и корпусом не более 6-10мм)
Транспортировка (ленточный конвейер)
Формование бруса (ленточный вакуумный пресс)
1
Резка кирпича-сырца (струнный резательный автомат)
Брак формования
Отбор кирпича-сырца (горизонтальный ленточный конвейер)
Укладка кирпича-сырца на сушильные вагонетки (автомат-укладчик)
Горячий воздух из туннельной печи
Транспортировка сушильных вагонеток (электропередаточная тележка)
Воздух из цеха
Сушка кирпича-сырца (туннельное сушило)
Отработанный теплоноситель в атмосферу
Газ
Транспортировка высушенного кирпича из сушила (электропередаточная тележка)
Съем с сушильных вагонеток и садка на обжиговые вагонетки (автомат-перекладчик)
Горячий воздух на сушку
Газ
Обжиг (туннельная печь, 1000°С)
Дымовые газы в атмосферу
Воздух
Транспортировка обожженного кирпича из печи (электропередаточная тележка)
Выгрузка кирпича (выставочная площадка, козловой кран, поддоны деревянные, автопогрузчик)
Сортировка
Бой и брак изделий на переработку
Отгрузка потребителю

массы меняются. Масса усредняется по влажности, но также происходит её тиксотропное упрочнение. Такую массу нельзя подавать сразу на формование.

Поэтому вылежавшуюся шихту многоковшовыми экскаваторами подают по ленточному конвейеру на промин и измельчение в вальцы тонкого помола. После чего шихта вновь поступает по ленточному конвейеру на перемешивание и пароувлажнение в лопастной двухвальный смеситель. Готовую шихту транспортируют ленточным конвейером на формование бруса. Для формования используется ленточный вакуумный пресс. Вакуумированию массу подвергают для улучшения ее формовочных свойств. Обезвоздушивание глиняной массы способствует более прочному сцеплению глиняных частиц между собой. При удалении воздуха из глиняной массы ее пластичность значительно повышается. После вакуумирования влажность керамической массы снижается на 2-3 %, а, следовательно, уменьшается воздушная усадка. Формованный глиняный брус разрезается на отдельные кирпичи струнным резательным автоматом, затем сырец укладывается на рамки, которые подаются к горизонтальному ленточному конвейеру. Далее автомат-укладчик укладывает кирпич-сырец на сушильные вагонетки, транспортировка которых осуществляется с помощью электропередаточной тележки. Свежесформованный сырец надо транспортировать осторожно во избежание его деформации. Кроме того, надо стремиться к наиболее рациональной укладке изделий в сушилке. Кирпич-сырец поступает на сушку в туннельное сушило. Для сушки используется горячий воздух из туннельной печи, атмосферный воздух и рециркулят, а также дымовые газы из топки. Отработанный теплоноситель после очистки поступает в атмосферу. Для нормального протекания процесса сушки сырца, т. е. для того, чтобы изделия высыхали с максимальной равномерностью и без деформаций при минимальном расходе топлива и в минимальный срок, необходимо создать условия для интенсивной влагоотдачи с единицы поверхности изделия. Нижнюю часть

садки на вагонетке выполняют более разреженной для выравнивания условий сушки на высоте туннеля. После завершения процесса сушки с помощью электропередаточной тележки осуществляется транспортировка высушенного кирпича из сушила. Сушильные вагонетки поступаю к автомату-перекладчику, который осуществляет садку полуфабриката на обжиговые вагонетки для последующего обжига в печи. Обжиг проводят в туннельной печи при температуре 1000°С. В качестве теплоносителя используются продукты сгорания газа. При обжиге за счет удаления влаги и сближения в результате этого частиц, вследствие фазовых и химических превращений, частичного получения жидкой фазы протекают структурообразующие процессы. Из печи забирается горячий воздух на сушку в туннельное сушило, а отработанные дымовые газы после очистки выбрасываются в атмосферу. Из печи обожженный кирпич транспортируется при помощи электропередаточной тележки на выставочную площадку, оборудованную мостовым краном. Пакеты кирпича сгружаются с помощью крана на выставочную площадку. Затем производится сортировка кирпича и садка его на европоддоны. Изделия соответствующего качества на поддонах с помощью электропогрузчика отгружаются потребителю согласно графика, а бой и брак изделий отправляется на переработку в производство.

6. Заключение

1. Доказана необходимость в получении малоэнергоёмких строительных материалов с использованием в их составе крупнотоннажных техногенных отходов.

2. Определены характеристики исходных материалов.

3. Изучены химико-минералогический свойств и свойства вторичного каолина Ангренского месторождения, фосфогипса Алмалыкского химического завода. Приведено физико-химические исследование процесса термического превращении указанных

алюмосиликатов и продуктов их термообработки на различных стадиях обжига.

По результатом полученных данных составлены и изучены различные композиции на основе исследуемых алюмосиликатов с целью разработки оптимальных составов керамических масс.

4. Установлено, что введение в керамическую массу фосфогипса положительно влияет на спекание и реакции в твердой фазе, а также формирование плотной и спеченной структуры керамических материалов. Выявлены оптимальные составы керамических масс., содержащих 10-25 мас.% фосфогипса.

5. Показано возможность замена глины фосфогипсами в составах керамических масс при изготовлении керамического кирпича.

Закономерности свойств керамических образцов содержащих фосфогипса в зависимости от состава, послужили основанием для разработки новых составов керамических кирпичей на основе композиций каолиновой глины Ангренского месторождения фосфогипса с добавлением опилки, что открывает широкое возможности практического использование отходов производства для получения керамических строительных материалов.

7. Список использованной литературы

1. Азизхаджаева М.М., Иркаходжаева А.П. Кристаллизационные и физико- химические свойства стекол на основе флотоотхода меднообогатительной фабрики. Узб.хим. журнал. №2.-с.80-82. 1993 г.

2. Арипова М.М. Путь решения экологических проблем. Вестник. ТашГТУ. с.129. 12.09.2013 г.

3. Ахмедов М.А., Атакузиев Т.А. Фосфогипс. Исследование и применение. Издательство "Фан".- УзССР, с.156. 1980 г.

4. Ахметов, А.С. Исследование и обработка процессов гранулирования Фосфогипса с целью его дальнейшей переработки / А.С. Ахметов, Г.Ф.

Дьякова // Обзорная информация промышленности по производству минеральных удобрений. М. с. 56. 1990 г.

5. Большая Энциклопедия Нефти Газа с.318. 2008 г.

6. Боровский Е.Э.статья журнал "Химия с.16"№ 10/2001 г.

7. Борьба с отходами производства Экология - Васюкова ГТ 2008 г.

8. Баженов П.И., Глибина И.В., Григорьев Н.А. Строительная керамика из побочных продуктов промышленности. М. Стройиздат, с. 110. 1986 г.

9. Бурлаков Г.С. Основы технологии керамики и искусственных пористых заполнителей. - М.: Высш.школа, с.285. 1972 г.

10. Вагина Ж.В. Методические указания к выполнению дипломного проекта по дисциплине «Автоматика и автоматизация производственных процессов» для студентов специальности 4304 - «ПСК» А., с.27. 1990 г.

10. Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды Российской Федерации Государственного комитета РФ по охране окружающей среды, 1991-1997гг

11. Гордашевский П.Ф., Долгорев А.В. Производство гипсовых вяжущих материалов из гипсосодержащих отходов. М.: Стройиздат, с.105. 1987 г.

12. Государственный стандарт союза ССР. Материалы стеновые. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе. ГОСТ 8462-85 Москва. с.3-6 1985г.

13. Государственный стандарт. ГОСТ 530-95. 1995г. .

14. Дуденкова, Г.Я. М.: «Разработка технологии керамических кирпич полусухова прессования» с.204. 1984 г.

15. Иваницкий В.В., Классен П.В., Новиков А.А. Фосфогипс и его использование. М.: Химия, 224с. 1990 г.

16. Морозов В.И. Физические основы пластического формования кирпича. с.136. 1973 г.

17. Оборудование и сооружения для защиты биосферы от промышленных выбросов. М.: Химия, с.3521, 3. 1985 г.

18. Петров Т.Г., Трейвус Е.Б. Выращивание кристаллов из растворов. - Л.: Недра, с.176. 1967 г.

19. Протасова Л. И. Промышленные и бытовые отходы М.: Москва с.342. 2010 г.

20. Пикалов Е. С. Модифицированный керамический кирпич на основе низкосортной глины с.135. 2011 г.

21. Родинов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. Москва «Химия» с.436-498 .1989 г.

22. Сергей И. Д. Завод по производству керамического кирпича. Томск с.116. 2008г.

23. Семенов В. Н. Строительные материалы и изделия. М.: Химия. с.201. 2002г.

24. Харлампович Г.Д., Кудряшова Р.И. Безотходные технологические процессы в химической промышленности. М.: Химия, с.280. 1978 г.

25. www. google.ru

26. www. yandex.ru

8. Приложение

Список опубликованных работ автора

1.Турсунова Ф.М.,Ибрагимов Н.И.Нефт ва газни конларини ўзлаштиришда атроф-муҳитни муҳофаза қилиш. “Современные проблемы и пути освоения нефтегазового потенциала недр”. Международная научно-техническая конференция. Сборник научных трудов. Часть 2. 22 ноябрь 2012 с.г.

2.Турсунова Ф.М., Арипова М.М. Ёшлар Ўртасида экологик маданиятни ошириш масалалари. Разработка технологии переработки отходов на основе фосфогипса и введение их в керамическую массу.

3. Турсунова Ф.М., Арипова М.М. «Анализ методов утилизации твердых отходов химической промышленности и получение строительных материалов на их основе» Техника юлдузи. 1/2014.ISSN 1682-7686.