

УДК 669:546.73

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ ОБРАБОТКУ ОТХОДОВ КОМБИНАТА «ТУВАКОБАЛЬТ»**Очур-оол А.П., Кысыдак А.С., Оолакay З.Х.***ФГБОУ ВО «Тувинский государственный университет», Кызыл, e-mail: adacka@mail.ru*

Настоящая статья посвящена исследованию промышленных отходов цветной металлургии и комплексной переработки с применением экологически безопасных технологий обогащения с одновременной их ликвидацией как очага загрязнения окружающей среды региона. Имеющиеся в республике месторождения природных плавней – пегматитов и полевых шпатов не разрабатываются и требуют больших затрат для освоения из-за сложных горнотехнических условий. Поэтому применение техногенных отходов экономичнее и одновременно позволяет решить две проблемы – экологическую и сырьевую. Перспективная технология переработки техногенного сырья включает извлечение вредных компонентов из отходов и применение как добавки к строительным материалам. Для определения возможности использования техногенных отходов в производстве строительной керамики проведено комплексное исследование его свойств, то есть исходные отходы комбината «Тувакобальт» подвергнуты механической активации. Для этого изучено влияние механоактивации на термическую обработку отходов цветной металлургии комбината «Тувакобальт».

Ключевые слова: отход цветной металлургии, шлам, кобальт, мышьяк, механоактивация, дифференциально-термический анализ, обжиг отходов

EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON THERMAL WASTE TREATMENT PLANT «TOUCHBALL»**Ochur-ool A.P., Kysydyak A.S., Oolakay Z.Kh.***Tuva State University, Kyzyl, e-mail: adacka@mail.ru*

This article is devoted to the study of industrial waste of non-ferrous metallurgy and processing with the use of ecologically safe technologies of enrichment with simultaneous elimination as a source of environmental pollution in the region. Available country in the field of natural floodplains – feldspars and pegmatites are not developed and require large expenditures for development due to difficult mining conditions. Therefore, the use of industrial waste is more economical and allows to solve simultaneously two problems – environmental and raw materials. A promising technology of processing of industrial raw materials includes extraction of harmful components from waste and use as an additive for construction materials. To determine the possibility of using industrial waste in production of building ceramics, conducted a comprehensive study of its properties, that is, the original waste plant «Touchball» subjected to mechanical activation. For this we studied the influence of mechanical activation on the thermal processing of waste of non-ferrous metallurgy plant «Touchball».

Keywords: waste of non-ferrous metallurgy, sludge, cobalt, arsenic, mechanical activation, differential thermal analysis roasting waste

В настоящее время на территории Республики Тыва имеются отходы промышленности, которые образованы в результате работы горнорудного комбината (переработка минерального сырья), они хранятся в больших участках (в хранилищах). Они загрязняют окружающую среду, занимают огромные земельные участки и при распространении вредных составляющих опасны для человека.

Поскольку отвалы это ценное техногенное сырье, решение экологической проблемы мышьяковых отвалов видится в их комплексной переработке с применением экологически безопасных технологий обогащения с одновременной их ликвидацией как очага загрязнения окружающей среды региона. Перспективная технология переработки техногенного сырья включает извлечение вредных компонентов из отходов.

Имеющиеся в республике месторождения природных плавней – пегматитов и полевых шпатов не разрабатываются и требуют больших затрат для освоения из-за сложных

горнотехнических условий. Поэтому применение техногенных отходов экономичнее и одновременно позволяет решить две проблемы – экологическую и сырьевую [1, 2].

Одним из наиболее экологически опасных объектов в республике являются участки (хранилища) отходов, содержащих вредные компоненты от гидromеталлургического комбината «Тувакобальт». Минерало-химический состав техногенных отходов, содержащих вредные компоненты комбината, показал наличие карбонатов (доломит и магнезит), которые при использовании их в керамическое сырье имеют решающее значение [1–3].

Мышьяксодержащие отходы, накопленные в захороненных картах комбината «Тувакобальт», в условиях контакта с окружающей средой представляют серьезную экологическую опасность для региона. За 20 лет работы комбината «Тувакобальт» в 5 отвалах было накоплено не менее 1,5 млн тонн шламовых отходов. Установлено,

что основной очаг загрязнения охватывает территорию площадью 2 км², где содержание мышьяка в почве составило от 23 до 40 ПДК. В почвах территорий, удаленных от комбината на 5–30 км, содержание мышьяка уменьшается от 12 до 2,7 ПДК. Изучение загрязненности мышьяком растительного покрова показало, что их степень загрязнения ($H_c = CAs/СПДК$) изменяется от 2 до 400 в зависимости от расстояния между точкой отбора и хранилищем отходов [1, 4–6].

Для исключения распространения вредного компонента необходима переработка указанных отходов для вывода мышьяка. Научными сотрудниками ТувИКОПР СО РАН был разработан способ удаления мышьяка из отходов извлечения кобальтового концентрата. Способ включает твердофазный обжиг отходов в смеси с содой для связывания мышьяка в водорастворимую форму арсената натрия. Затем ведут водное выщелачивание и осаждение из раствора мышьяка. При этом для получения продукта от водного выщелачивания с низким остаточным содержанием мышьяка 0,7% твердофазный обжиг ведут при 850 °С с получением продукта обжига, содержащего 2,9% мышьяка. Водное выщелачивание продукта обжига ведут со степенью извлечения 84%. Осаждение из раствора мышьяка проводят в виде сульфида мышьяка сульфидом натрия при значении рН 3 со степенью осаждения 99,6%, а фильтрат с содержанием мышьяка 0,02 г/л для удаления остаточного количества мышьяка путем нейтрализации и осаждения соединениями железа доводят до санитарных норм. Техническим результатом является получение малотоксичного товарного продукта сульфида мышьяка и продукта от водного

выщелачивания с низким остаточным содержанием мышьяка [6, 7].

Для ускорения процесса разложения мышьяксодержащих соединений исходные вредные отходы подвергаются термической обработке, чтобы перевести мышьяк в более активное состояние.

Целью данной работы является изучение влияния температуры обжига на свойства обожженного материала из отходов комбината «Тувакобальт».

Механоактивация позволяет гомогенизировать сырье, менять его физико-химические свойства, сделать более реакционноспособным при спекании. Чтобы добиться положительного эффекта от введения в керамическую смесь техногенных отходов, необходимо понимать его влияние на структуру и свойства материала, что требует тщательного изучения их фазообразования.

Для определения возможности использования техногенных отходов в производстве строительной керамики проведено комплексное исследование его свойств, то есть исходные отходы комбината «Тувакобальт» подвергнуты механической активации на планетарной мельнице АИР – 0,015 при центробежном факторе 45g. Стальные шары размером 2–10 мм используют в качестве мелющих тел. Соотношение массы шаров к массе измельчаемого вещества составляло 1:20. Время активации – 3, 6 и 9 мин. На приборе фирмы NETZSCH STA 409 PC/PG проведен термический анализ шламовых отходов, пробы нагревались в корундовых тиглях до температуры 1100 °С со скоростью 50 °С в минуту при продувании азотом. Термограммы исходного и активированного шламовых отходов представлены на рис. 1 и 2.

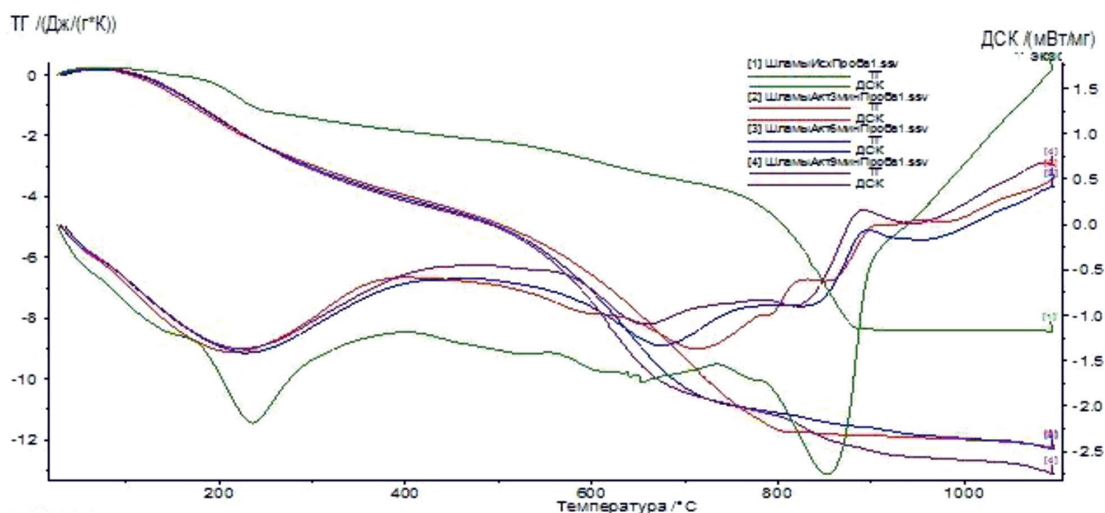


Рис. 1. Влияние дифференциально-термического анализа на термограмму кривых исходной пробы

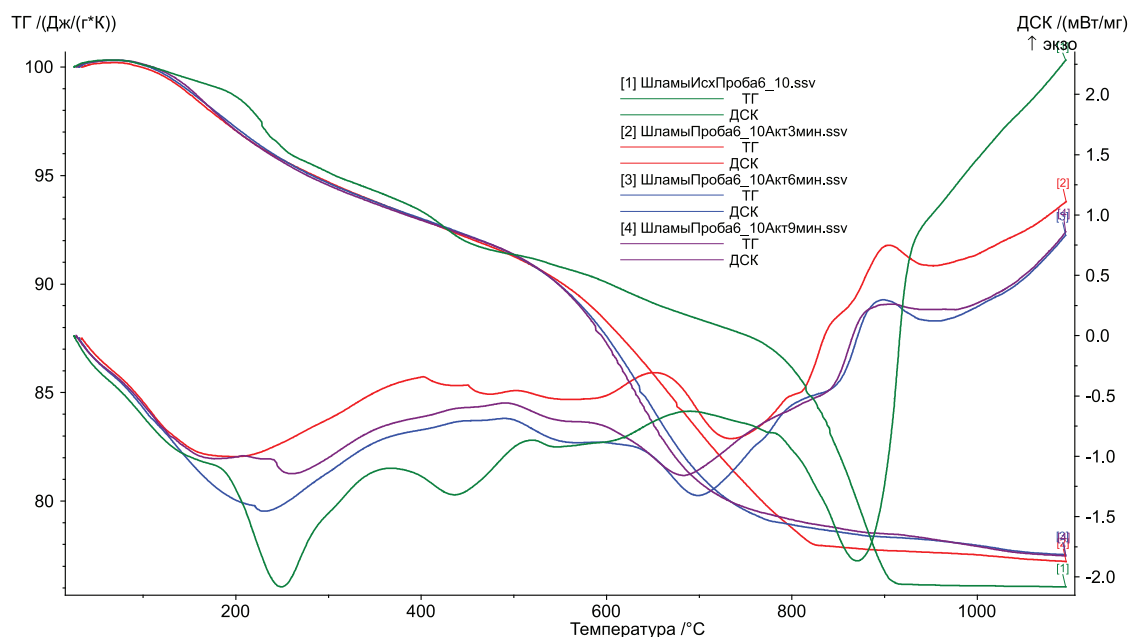


Рис. 2. Влияние дифференциально-термического анализа на термограмму кривых активированной пробы

Активированные и исходные пробы дифференциально-термическим анализом (ДТА) при обработке термического обжига проявляют себя по-разному, после механической активации термограммы (ТГ) – кривые по графику существенно изменяются. В результате действия механизированной активации образуется состав с другими структурами, т.е. аморфная, и разрушается структура кристаллических веществ, эти кривые видно при сравнении с термическим анализом (ДТА) и термограммой (ТГ). У механоактивированных проб заметно отмечается понижение температурного обжига в положении максимального термического эффекта, что приводит к существенному отходу промышленности к существенному повышению реакции. Из рис. 2 видно, что на кривой дифференциально-термического анализа исходной пробы отмечаются следующие термические эффекты: – при 237 °С эндозффект связан с дегидратацией гидроксидов железа, в этом пике масса пробы соответственно уменьшается, который от исходной навески составляет 1,97%; – при 734 °С эндозффект показывает, что убыль массы составляет 5,87%; – при 853 °С эндозффект показывает, что с разложением карбонатной составляющей масса понижается до 15,8%.

У механически активированных проб некоторые пики термических эффектов исчезают, появляются новые пики экзотерм,

что свидетельствует об окислительных процессах. Понижение температуры в положении второго эндозффекта у механоактивированных проб, обработанных в течение 3 мин составляет на 140 °С меньше, 6 мин. – на 178 °С, 9 мин. – на 195 °С, чем у исходной пробы.

При термическом обжиге отходов дифференциально-термический анализ (ДТА) показал, что в пределах 421–749 °С идет первая эндотермическая реакция. Последующий эндозффект зафиксирован в интервале 820–880 °С. Единственная экзотермическая реакция имеет пик при 980 °С, что связано с новообразованием кристаллизации. Характер термограммы отходов извлечения комбината «Тувакобальт» более похож на кривые дифференциально-термического анализа глинистых пород высокого содержания карбонатов [4].

Объемное увеличение изделий наблюдается при термическом обжиге отходов в пределах 301–649 °С, что обусловлено расширением кварцевых частиц. Потом с образованием жидкого легкоплавкого расплава наступает усадка изделий. При этом после 800 °С наблюдается значительное накопление жидкой фазы. Шламовые отходы способны спекаться при термической обработке свыше 900 °С, что свидетельствует о результате величины усадки, которое достигает 0,79% [1–3].

Таблица 1

Физико-механические характеристики обожженных изделий

Температура обжига, °С	Объемная масса, г/см ³	Усадка, %	Водопоглощение, %	Предел прочности при сжатии, МПа
951	1,92	4,8	18,5	39,4
1050	1,97	6,7	10,8	57,5
1151	2,04	10,4	3,2	84,3

Для подтверждения данного вывода из пробы отходов влажностью 67% путем полусухого прессования с удельным давлением 20 МПа изготовлены опытные образцы-плитки размерами 50x50x5 мм и подвергнуты к обжигу в интервале 951–1151 °С с изотермической выдержкой 1 ч. В табл. 1 приведены физико-механические характеристики обожженных изделий.

Анализ полученных данных показывает, что введение в состав керамической шихты отходов извлечения кобальтового концентрата активно влияет на спекание массы, в результате обжига при 951–1051 °С, из шламовых отходов (без расшиховки) формируется керамический материал (водопоглощение более 10%) с достаточной прочностью (более 10 МПа). Добавка 10% отходов и 5% кварцита позволяет повысить плотность черепка до 1,92 г/см³ и уменьшить усадку до 1,4%, что свидетельствует о более интенсивном протекании процесса спекания при значительном снижении усадочных явлений. Значительное спекание массы из отходов происходит, в результате водопоглощения керамического материала, уменьшается до 3,2%. Керамический материал с таким водопоглощением и пористостью с дальнейшим повышением температуры до 1150 °С классифицируется как плотным материалом (водопоглощение менее 5%). Обожженные образцы при 1151 °С, с низким водопоглощением и высокой прочностью, объясняется тем что они с другим фазовым составом и структурой [1]. Исследования под микроскопом показали, что в образцах по всей площади стеклофаза распределена равномерно и содержание достигает 51%. Зону контакта стеклофазы трудно отличить от других тугоплавких компонентов, в связи с растворением поверхности последних. Анализом рентгенофаз выявлено, что в фазовом составе черепка зафиксировано наличие таких новых соединений, как анортит (рефлексы 0,320; 0,252; 0,213 нм), муллит (0,541; 0,288; 0,269; 0,220 нм), отличающихся высокой прочностью. Изучение микроструктуры обожженных при 1151 °С образцов показывает, что между плотно спекшимися частицами имеются закрытые мелкие и крупные поры, которые изоли-

рованы и однородны. Желто-зеленый цвет имеют полученные изделия.

Химический анализ показал, что отход после обжига (табл. 2) отличается высоким содержанием щелочноземельных оксидов (CaO и MgO), общая сумма которых составляет 31,851%. Следует отметить повышенное содержание оксида железа. В отходах присутствуют оксиды SiO₂ и Al₂O₃. Их пониженное содержание свидетельствует о легкоплавкости сырья, что показывает низкая температура огнеупорности – 1180 °С. Содержание оксидов тяжелых металлов и оксида As₂O₃ находится в пределах допуска [1, 3].

Таблица 2

Химический анализ отхода после обжига

Оксиды	Содержание, %
Na ₂ O	13,71
MgO	4,811
Al ₂ O ₃	6,578
SiO ₂	27,36
P ₂ O ₅	0,2891
SO ₃	0,1258
Cl	0,07623
K ₂ O	2,038
CaO	27,04
TiO ₂	1,032
Cr ₂ O ₃	0,03571
MnO	0,2360
Fe ₂ O ₃	14,44
CoO	0,09528
NiO	0,06803
CuO	0,1488
ZnO	0,1413
As ₂ O ₃	1,729
Y ₂ O ₃	0,01955
CdO	0,01803
Sum	100,0

Таким образом, шламовые отходы комбината «Тувакобальт», содержащие вредные компоненты, загрязняющие окружающую среду, можно использовать в производстве строительных материалов различного назначения. Термическая обработка отходов

позволяет нейтрализовать вредные компоненты, также позволяет решить проблему со строительными материалами в местном строительстве, так как в Республике Тыва большинство строительных материалов привозные.

Список литературы

1. Кара-Сал Б.К. Керамические строительные материалы, полученные обжигом при пониженном давлении (технология, структура и свойства): дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.05 / Борис Комбуй-оолович Кара-Сал; Новосибирский гос. арх. ун-т. – Кызыл, 2006. – 307 с.
2. Очур-оол А.П. Состояние шламовых отходов комбината «Тувакобальт» в отвалах / А.П. Очур-оол // SCIENCE, TECHNOLOGY AND LIFE-2014: Proceedings of the international scientific conference. Czech Republic, Karlovy Vary. 27–28 December. – 2014. – P. 245–248.
3. Очур-оол А.П. Удаление вредных компонентов отходов комбината «Тувакобальт» методом выщелачивания / А.П. Очур-оол // Актуальные вопросы технических наук: сборник материалов международной научной конференции / (27–29 марта 2014 г., Москва). – М., 2014. – С. 78–80.
4. Копылов Н.И. Проблемы мышьяк содержащих отходов / Н.И. Копылов; отв. ред. Г.А. Толстикова; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т химии твердого тела и механохимии. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2012. – 182 с.
5. Копылов Н.И. Мышьяк / Н.И. Копылов, Ю.Д. Каминский; под ред. Г.А. Толстикова. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2004. – 367 с.
6. Копылов Н.И. Комбинированный способ извлечения мышьяка из отходов / Ю.Д. Каминский, А.П. Очур-оол // Химическая технология. – 2011. – Т. 12, № 8. – С. 498–500.
7. Пат. 2477326 Российская Федерация, МПК C22B. Способ удаления мышьяка из отходов кобальтового производства / М.О. Молдурушку, Б.К. Кара-Сал, Ю.Д. Каминский; заявитель и патентообладатель ТувИКОПР СО РАН. – № 2011116390/02; заявл. 25.04.2011; опубл. 10.03.2013.