

С. Ж. ИРЮКОВ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОСФАТОВ И СИЛИКАТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрено использование фосфор-, силикатосодержащих сырья и материалов для получения керамики. Отходы фосфорного производства (отсевы сырья, агломерата, вскрышные породы), отсевы силикатных пород, шлаки можно использовать для получения керамического материала в термолитических условиях.

Основной сырьевой базой фосфорной промышленности в Казахстане являются месторож-

дения бассейна Каратау, характеризующиеся чрезвычайной неоднородностью минералого-пет-

рографического, химического, гранулометрического составов пород [1,2].

Согласно классификации авторов [3], руды месторождений бассейна Карагату подразделяются на неметаморфизованные (фосфоритные) и метаморфизованные (апатитовые). По содержанию P_2O_5 выделяются богатые (>28%), рядовые (21–27%) и бедные (15–20%) руды.

Существует несколько методов обогащения некондиционного фосфатного сырья, выбор которых зависит от его природных свойств, в основном от минерало-петрографических особенностей. Это механические (флотация, тяжелые суспензии, классификация), химические и термические методы обогащения.

Фосфориты Карагату относятся к труднообогатимому сырью. При флотации коэффициент извлечения P_2O_5 достигает 60–62%, потери его в хвостах составляют 38–40% [1]. Это связано с наличием большого количества карбонатов в фосфоритах Карагату, которые плохо отделяются при флотации от фосфата из-за общности катионов у обеих групп этих минералов. Кроме того, в данных фосфоритах карбонат и фосфат находятся в столь тесном взаимном прорастании, что даже при тончайшем измельчении не удается избавиться от этих сростков, которые разубоживают концентрат, не позволяя ни повысить содержание P_2O_5 , ни снизить содержание MgO .

Рекомендовано проводить обогащение фосфоритов Карагату в тяжелых суспензиях [2]. Оно основано на использовании различия плотностей главных породообразующих минералов. Данный метод наиболее эффективен при разделении кремнистых, карбонатно-кремнистых и бедных фосфатно-сланцевых руд. Концентрат, полученный в результате суспензионного обогащения фосфоритов Карагату, содержит не менее 28% P_2O_5 .

Имеются сведения о химическом обогащении фосфатного сырья соляной кислотой, вводимой в количестве 90–100%, на разложение карбонатов магния при температуре 20–60°C, значениях pH 2,5–3 в течение 30–60 мин [3]. Недостатками этого способа являются большие потери P_2O_5 (6–12%), невысокая степень извлечения MgO (70–75%), образование больших количеств разбавленных растворов, утилизация которых затруднена.

Показана возможность применения для обогащения фосфатного сырья растворов фосфор-

ной кислоты [4,5]. Применение фосфорной кислоты для обезмагнивания связано с большим ее расходом (в 1,5–2,0 раза) по сравнению с использованием в данных целях серной кислоты.

Наблюдающееся в последнее время заметное ухудшение качества фосфатного сырья (уменьшение содержания полезного компонента – пентаоксида фосфора) приводит к удельному возрастанию количества фосфорного шлама вместо кондиционного фосфора [6]. Наиболее эффективный и приемлемый способ устранения этого недостатка – глубокая предварительная термическая подготовка сырья для электровозгонки фосфора.

Для термического обогащения наиболее благоприятны карбонатные и кремнисто-карбонатные фосфоритные руды. Сущность его заключается в обжиге руды при температуре 900–1000 °C в целях разрушения карбонатов.

В настоящее время предварительная подготовка сырья в фосфорном производстве осуществляется в основном по упрощенной схеме и сводится к дроблению, грохочению и сушке. По данным [7,8] вращающиеся барабанные печи можно применять для обжига кускового фосфорита. Однако практика работы фосфорных заводов показала, что термоподготовка фосфоритов в такой печи протекает, как правило, в режиме сушки [9].

Для обжига кускового и гранулированного материала широко применяется обжиговая машина ОЦ 1-83 [10]. Сырье при этом проходит зону сушки, обжига и выдержки. Температура обжига 900–1050 °C. Обожженный фосфорит рассеивается на вибрационном грохоте. Фракция 5–50 мм поступает в бункеры приготовления шихты, а мелочь (0–5) после размола направляется на чашевый гранулятор, откуда гранулы возвращаются в начало процесса.

На отдельных заводах для утилизации фосфоритной мелочи введены дополнительные технологические нитки грануляции, сушки и обжига окатышей, что позволяет использовать сырье на 20% [6]. Предложено также утилизировать мелочь способом окомкования во вращающейся печи и брикетированием.

Наиболее эффективный выход из положения – агломерация фосфоритовой мелочи [6,9]. Максимальная температура процесса агломерации 1400 °C. В процессе спекания агломерата происходит диссоциация карбонатных минералов, и

выделившиеся при этом оксиды кальция и магния взаимодействуют с кремнеземом. Испарение влаги идет уже при 100 °C, кристаллизационная вода удаляется при более высоких температурах.

Агломерирование фосфоритов позволяет исключить трудоемкую операцию тонкого помола, ввода связующего, поскольку оффлюсование сырья идет за счет присутствующих минералов благодаря высокой температуре процесса. Тем не менее агломерация фосфоритов характеризуется существенными недостатками: громоздкостью оборудования, высокими капитальными затратами, малой прочностью агломерата, большим количеством выделяющихся вредных веществ [9].

Для декарбонизующего обжига фосфоритов в промышленных условиях применяют многосекционную (12 секций) шахтно-щелевую печь, каждая секция которой имеет прямоугольное сечение 0,5x3,0 м и высоту 11м [6]. Печь противоточного действия работает под разрежением. Опускающийся сверху вниз фосфорит проходит последовательную сушку, обжиг – в зоне прокалки, дозревание – в зоне выдержки и охлаждение. По обе стороны щели имеется газораспределительная решетка, предназначенная для продувки материала. Обожженный фосфорит охлаждается восходящим под действием вытяжной системы потоком холодного воздуха и за счет водяного охлаждения в нижней части печи.

Из-за сложности обогащения 70% фосфатного сырья месторождений Карагату практически непригодно для экстракционной переработки. Производство удобрений и фосфорных солей развивается на основе термической фосфорной кислоты. Переработка такого сырья на элементарный фосфор сопровождается образованием значительного количества побочных продуктов и отходов: фосфорного шлака, фосфорного шлама, феррофосфора, коттрельного «молока» и др.

Наличие карбонатов, сланцев, органических веществ в фосфатном сырье бассейна Карагату приводит при электровозгонке к образованию наряду с чистым продуктом – фосфором фосфорного шлака, загрязненного различными минеральными примесями, количество которого растет и достигает 1/3 общего производства фосфора. При сжигании фосфорного шлака в конусных или циклонных аппаратах и гидратации по-

лученных оксидов получается так называемая шлаковая фосфорная кислота (ШФК).

В процессе электровозгонки фосфора на электрофильтрах образуется коттрельная пыль. Из технологической цепи она выводится в виде водной суспензии (коттрельное «молоко») и составляет до 250–300 кг на 1 т товарного фосфора. В химическом составе пыли [6] содержится до 15–20% оксидов натрия и калия, в пределах 20–25% P_2O_5 и до 25–30% SiO_2 . Соединения кальция и магния полностью переходят в шлаки, а что касается высокого содержания P_2O_5 в пыли, то, очевидно, это является следствием частичного окисления паров фосфора в верхней зоне печи (за счет большого содержания влаги в шихте или азоте). С учетом наличия в нем не только фосфатов, но и повышенного содержания калия переработка на фосфорно-калийные удобрения представляет особый интерес [4].

Электротермофосфорные шлаки представляют собой сложные многокомпонентные продукты, построенные на основе системы $CO-SiO_2-P_2O_5$ с примесью оксидов железа, алюминия, магния, марганца и др., входящих в состав шлака в различных количествах в зависимости от исходного сырья и отхода технологического процесса. Изучение состава силикатных продуктов восстановления фосфата кальция в твердой фазе углеродистым материалом показало присутствие в шлаках в основном полуторного силиката $3CO-SiO_2$ (ранкинита), а также других силикатов кальция, а именно высокотемпературной формы метасиликата–псевдоволластонита, $CO-SiO_2$. Волластонит, синтезированный из электротермофосфорного шлака, является уникальным неорганическим материалом и применяется в производстве пигментов, красок, специальной керамики [11].

При оценке пригодности фосфоритового сырья для электротермической переработки рассматривают минералого-петрографическую и химическую характеристику разновидностей пород товарных фосфоритов [7]. Согласно инструкции по определению литологического состава руды фосфориты анализируют на содержание P_2O_5 , нерастворимого остатка (HO), MgO , P_2O_5 (полуторные оксиды Al_2O_3 , Fe_2O_3) [7]. При этом различают следующие разновидности:

1. Фосфорит высококачественный ($P_2O_5 > 28\%$, $HO \leq 16$, $CO_2 \geq 6\%$), в том числе кремнистый ($HO 12\%$) и низкокремнистый ($HO < 12\%$).

2. Фосфорит рядовой (карбонатный, кремнистый, кремнисто-карбонатный) – P_2O_5 15 – 28%.

3. Сланцы фосфатно-кремнистые (P_2O_5 5–15%; HO 45–70; $Al_2O_{3общ}$ до 3; $Al_2O_{3кр}$ до 2; CO_2 2,0–5,0; K_2O+Na_2O до 2 %).

4. Сланцы глинисто-фосфатно-кремнистые (P_2O_5 5–15%; HO 45–70; $Al_2O_{3общ}$ 3; $Al_2O_{3кр}$ 2; CO_2 2–5; K_2O+Na_2O > 2 %).

5. Доломиты (P_2O_5 до 8%; HO до 20; MgO – 15–20; CO_2 > 20%).

6. Кремень (P_2O_5 до 5; HO 70–100 %).

7. Дайка диоритового порфириита (P_2O_5 до 8%; HO > 40; CO_2 до 6; Fe_2O_3 до 10; Al_2O_3 до 8; K_2O+Na_2O до 2 %).

8. Фосфоритовый конгломерат (P_2O_5 18–25%; HO > 16; CO_2 – 3–17%).

9. Фосфорит песчанистый с карбонатным цементом (P_2O_5 20–22%; HO 15–17; MgO 3,5–5,5 %).

10. Фосфорит рядовой тонкополосчатый карбонатный (P_2O_5 15–22%; HO 10–15; MgO 4–6 %).

11. Конгломерат, конглобрекции и брекции с карбонатным цементом (P_2O_5 18–20%; HO 15–17; MgO 3–5 %).

12. Порода с железо-марганцевым оруденением (P_2O_5 8–15%; HO до 45; CO_2 5–10; Fe_2O_3 2–5; MnO 2–3,5 %).

Исходная рудная масса весьма неоднородна по гранулометрическому и химическому составу. Для оценки пригодности разнохарактерного, нестабильного фосфатного сырья разработана система показателей, позволяющая оценить состав сырья при составлении шихты. Введены фосфатно-кремнистый показатель (ФКП) и универсальный комплексный показатель (УКП), определяемые по [10].

Кальциевые силикаты – основные соединения фосфатного шлака [10]. В частности, волластонит – силикат кальция с формульным составом $Ca_3[Si_3O_9]$, химический состав его (мас. %): CaO – 48,3; SiO_2 – 51,7 [11]. Первоначально волластонит по ряду минералогических особенностей относили к пироксенам, выделяя этот минерал ($CaSiO_3$) вместе с родонитом ($MnSiO_3$) в группу триклинических пироксенов. Однако при детальных структурных исследованиях [12] выявилось отчетливое принципиальное отличие волластонита от пироксенов. В основе строения как пироксенов, так и волластонита лежит цепочка свя-

занных между собой кремнекислородных тетраэдров. Однако в пироксенах эти тетраэдры в цепочке строго симметричны и каждый последующий ориентирован в противоположную сторону, т.е. повторяемость положения их в цепочках – через тетраэдр. В волластоните положение структурных единиц – тетраэдров $[SiO]$ несколько искажено; в них повторяемость положения в цепочках – через третий тетраэдр [12].

Следующая сложность природы силиката кальция заключается в том, что он встречается в нескольких полиморфных модификациях [12]. Прежде всего выделяются низко- и высокотемпературные модификации, затем структурные различия между низкотемпературными, которые, оказывается, существуют в моно- и триклиинной формах. Высокотемпературная модификация получила название псевдоволластонита и, помимо структуры, отличается от низкотемпературных гораздо более высоким двупреломлением. Различие между двумя низкотемпературными формами – моноклинной (параволластонитом) и триклиинной (волластонитом) – значительно меньше; структурно они различаются порядком чередования цепочек и поэтому могут рассматриваться как политипы. Структуры моно- и триклиинной форм допускают возможность их прорастания, причем одна цепочка по отношению к соседней может быть ориентирована двумя способами, которые равновероятны. При параллельности и одинаковости ориентировок тетраэдров в соседних цепочках возникает триклинная модификация. При чередовании двух возможных сочетаний тетраэдров в цепочках возникает моноклинная симметрия. Это положение было очень хорошо показано У. Брэггом и Г. Кларингбулом [13]. Таким образом, моноклинный политип возникает при чередовании триклинических слоев в обеих возможных ориентировках.

Оптические различия волластонита и параволластонита, как и структурные, весьма невелики и сводятся практически только к величине угла погасания между Nm и осью Y , который у волластонита равен 4° , а у параволластонита – 0° . Следует при этом отметить, что у обоих минералов имеет место косое, типично пироксеновое погасание в разрезе $1 \perp Nm$, равное $38\text{--}39^\circ$ [12]. Иначе говоря, оптически различить оба политипа можно, только полностью изучив оптическую ориентировку минерала. Оптические константы

и параметры решетки волластонитовых минералов даны в таблице [13].

Волластонит и параволластонит не являются единственными политипными разновидностями низкотемпературного кальциевого силиката. Г.Р. Венк [13] показал, что политипия волластонита лучше всего объясняется дефектами упаковки в плоскостях (100) с вектором смещения $c/2$. Если буквой А обозначить исходную элементарную ячейку, а буквой В – ячейку, смешенную из исходного положения на $c/2$, то упорядоченные последовательности можно представить в виде ABAB; ABB ABB; AAABAAB и других, составленных подобным образом. Все эти комбинации можно рассматривать как политипы. Возможны и упорядоченные последовательности типа ABBVAABA AAAA, распознаваемые по рентгенограммам. Весьма большую пользу в определении характера политипии волластонита оказывает электронная микроскопия [10].

Волластонит обладает преимуществами перед другими минеральными наполнителями. В промышленности по производству пластмасс минерал применяется в изготовлении вулканизированных и термопластических резин, битумной и виниловой краски для пола, виниловых полизифирных и эпоксидных смол. Волластонит улучшает свойства почти всех полимерных соединений – эластомеров, термопластов, термореактивных соединений [9]. Как наполнитель эластомеров он обеспечивает снижение стоимости в сочетании с высокой термостойкостью, низкими диэлектрическими показателями и водопоглощением, стабильностью механических свойств.

Минерал все шире используется в производстве наполненных термопластов – полипропиlena, полистирола, поливинилхлорида, полиэтилена. Благодаря лучшим по сравнению с асбестом и тальком электрическим, механическим и тепловым свойствам волластонит может быть использован в них в больших количествах. В полистирол можно вводить до 30% волластонита [12], что позволяет благодаря способности минерала окрашиваться понизить концентрацию дорогостоящих пигментов, не снижая качества краски. Волластонит улучшает свойства поливинилхлоридных соединений, обладая низкой влагоемкостью и быстрой диспергируемостью.

Минерал считается хорошим наполнителем для эпоксидно-смоляных герметиков, так как он уменьшает усадку, водопоглощение и улучшает стойкость к тепловому удару, вязкость и стабильность.

В асбестоцементной промышленности волластонит с успехом применяют для изготовления предметов строительной фурнитуры: строительного гонта и канализационных труб. До 25% ныне применяемых асбестоволокнистых упрочнителей можно заменить волластонитом, стоимость которого ниже стоимости этих материалов [12].

М. Акасэ и др. [13] разработана технология изготовления термостойкого волокнистого листового материала из сырьевой композиции, в состав которой входят (%): волластонит – 50–80, асбест – 10–48, органическое или неорганическое вяжущее (портландцемент, глиноземистый цемент, глина, силикагель, крахмал, ПВС, латек-

Оптические константы и константы решетки минералов CaSiO_3

Показатели	Волластонит	Параволластонит	Псевдоволластонит	Волластонит II
Ng	1,632	1,632	1,654	1,662
Nm	1,630	1,630	1,611	1,653
Np	1,618	1,618	1,610	1,636
Ng-Np	0,014	0,014	0,014	0,026
c : Ng	30-44		9	
bNm	4-5	0		
2V, °	-(38-60)		+ (малый)	
a, Å	7,94	15,42	6,90	
b, Å	7,32	7,32	11,78	
c, Å	7,07	7,07	19,65	
a	90°Г	90°00'	90°00'	
P	95°Г	95°24'	90°48'	
Y	102°28'	90°00'	119°18'	
Z	6	12	24	

сы и др.) – 2–10. Листовой материал изготавливается из водного шлама сырьевой композиции на бумагоделательных машинах, толщина листов 6 мм. Предложенный листовой материал может применяться при температуре выше 1000° С.

Т. Оторема [14] получен патент на состав и способ изготовления автоклавных панелей на основе силиката кальция, отличающихся повышенной тепло- и огнестойкостью, механической прочностью и технологичностью. Эти свойства достигаются без использования асбеста.

Во Франции К. Киво [14] разработал способ изготовления изделий из волластонита. Метод предусматривает получение водной дисперсии кристаллов силиката кальция и изделий из них путем формования и сушки без обжига. При малом весе изделия обладают высокими механическими свойствами. Плотность их может колебаться в широком диапазоне (до >0,3 г/см³), благодаря чему они могут служить в качестве отличных теплоизоляционных материалов. Из-за отсутствия обжига, изделия сохраняют размеры, приобретенные при формировании, и могут иметь весьма сложную конфигурацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Л.: Химия, 1970. Т.2. 1558с.
2. Ершев В.А., Белов В.Н. Технология фосфора. Л.: Химия, 1979. 216с.
3. Вольфович С.И., Постников Н.Н., Ионасс А.А., Ремен Р.Е. Термические процессы переработки фосфатов на удобрения. М.: Изд-во НИИУИЦ, 1957. 216с.
4. Унанянц Т.П. Получение термических фосфатов // Бюл. техн.-экономической информации АН СССР. 1978. № 6.69. С.47-49.
5. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Латин В.В. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Л.: Наука, 1969. Вып. 1. 822с.
6. Ильясов Р. Вопросы использования фосфатного сырья и охраны природы на Чимкентском производственном объединении «Фосфор». // КИМС. 1980. № 5. С.83-86.
7. Блесковский В.З. Вещественный состав и обогатимость фосфоритов руд. М.: Недра, 1983. 118с.
8. Есин О.А. О строении расплавленных силикатов // Успехи химии. 1957. Т. 26. С.1574-1587.
9. Казов М.Н., Казова Р.А., Альясанов Т.М. Термохимическая подготовка сырья для электротермического производства фосфора. Алма-Ата: Наука КазССР, 1989. 107 с.
10. Жило Н.Л. Влияние окиси кальция и фтористого кальция на вязкость шлаков системы MgO – SiO₂ – Al₂O₃ // Теория и практика металлургии. Свердловск.: Металлургиздат, 1961. С.101-104.
11. Казова А.М., Джусипбеков У.Ж., Бержанов Д.С. Взаимодействие в системе Ca₁₀(PO₄)₆F₂ – SiO₂ – CaMg(CaO₃)₂ при нагревании. Деп. в КазНИИНТИ 12.05.93, № Р4250 (7).
12. Куликов И.С. О характере сил связи в силикатных расплавах // Физико-химические основы производства стали. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С.5-10.
13. Morey G.W., Ingerson E. A part of ohogramm Amer. Journ Sci. 1944. 242. N 1. P. 743-746.
14. Hill W.Z., Faust R., Reynolds D.S. Journ Sci 242. N 9. 1984. P. 447.

Резюме

Құрамында фосфор, силикаттар бар шикізаттарды және қалдықтарды жүзеге асыру мәселелерінің осы уақыттағы жағдайлары қарастырылған. Фосфор өндірісіндегі тастандыларды (шикізаттардың елекten өткен ұсақ бөлшектері, агломераттың үгінділері, жыныстар), силикатты породалардың ұсақ фракцияларын, шлактарды термолитикалық шартта керамика алу үшін өндөуге болады.

Казахский национальный
технический университет
им. К.И. Сатпаева,
г. Алматы

Поступила 04.08.2006 г.