

УДК 666.96:622:661.872.922.2/.5

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЛЕБЕДИНСКОГО ГОКА ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ ПИГМЕНТОВ-НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ОБЪЕМНОГО ОКРАШИВАНИЯ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Старостина И.В., Свергузова С.В., Тарасова Г.И., Федорина М.Ю.

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»,
Белгород, e-mail: starostinairinav@yandex.ru

В работе отмечается, что минералогический состав хвостов обогащения железистых кварцитов (ХОЖК) Лебединского ГОКа как текущего производства, так и из хвостохранилища, характеризуется наличием железосодержащих минералов, содержание общего железа достигает 10–15 %, что позволяет использовать отходы в качестве исходной готовой шихты для получения пигментов-наполнителей. По результатам РФА при термообработке происходит поэтапное окисление магнетита (Fe_3O_4), входящего в состав ХОЖК с образованием $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, общее количество которого увеличивается, что оказывает влияние на цвет пигмента. Наиболее интенсивная окраска получена в результате обработки отходов при температуре 1000 °С. Показано, что красящая способность пигментов-наполнителей, полученных из ХОЖК текущего производства и из шламохранилища, составляет 1 и более, следовательно, они пригодны для объемного окрашивания силикатных материалов. Установлено, что сорбционная активность пигментов-наполнителей из ХОЖК как текущего производства, так и из хвостохранилища, полученных по режимам – мягкий нагрев и термоудар, по отношению к ионам Ca^{2+} составляет более 55 мг/г, следовательно, полученные пигменты характеризуются как высокоактивные. Показано, что интенсификация окраски получаемых пигментов возможна за счет введения кальцинированной соды в состав шихты, что способствует остекловыванию поверхности; оптимальное содержание соды – 1 %.

Ключевые слова: хвосты обогащения железистых кварцитов, горно-обогатительный комбинат, термообработка, мягкий нагрев, термоудар, оксид железа, сорбционная активность, красящая способность

OBTAINING THE IRON-OXIDE LOADING PIGMENTS FROM LEBEDINSKY MRP REFINEMENT WASTE FOR THE VOLUME COLOURING OF SILICATE MATERIALS

Starostina I.V., Sverguzova S.V., Tarasova G.I., Fedorina M.Y.

Belgorod Shukhov State Technological University, Belgorod, e-mail: starostinairinav@yandex.ru

The article points out that the mineral composition of ferruginous quartzites refinement tailings (FQRT) of Lebedinsky mining and refining plant from both current production and from tailing dumps, is characterized by containing ferriferous minerals, the total content of iron amounts to 10–15 %, which allows using waste as the initial raw charge for obtaining loading pigments. According to the results of X-ray phase analysis, during heat treatment there is observed the stagewise oxidation of magnetite (Fe_3O_4), contained in FQRT with the formation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, the overall amount of which increases, which influences the colour of the pigment. The most intensive colour was obtained at waste treatment at temperature 1000 °C. It was shown that the colouring power of loading pigments, obtained from FQRT of current production and of tailing dumps, amounts to 1 and more; so, they can be used for volume colouring of silicate materials. It was determined that the sorption activity of loading pigments made of FQRT from both current production and from tailing dumps, obtained by modes of smooth heating and of thermal shock, in relation to Ca^{2+} ions is over 55 mg/g, so, the obtained pigments are characterized as highly-active. It was demonstrated that intensification of the obtained pigments colouring is possible due to introducing calcined soda into the charge, which contributes to vitrification of surface; the optimum soda content is 1 %.

Keywords: ferruginous quartzites refinement tailings, mining and refining plant, heat treatment, smooth heating, thermal shock, iron oxide, sorption activity, colouring power

В настоящее время на территории земного шара известно около 20 тыс. рудных месторождений. Значительное место по общему объему добычи из недр занимают железные руды, разработка которых ведется в более чем 40 странах мира, на долю России приходится около 1/5 разведанных и общих запасов. В России железистые кварциты добываются на Кольском полуострове и в Карелии (Оленегорское и Костомушское месторождения); в бассейне Курской магнитной аномалии (КМА) (Коробковское, Лебединское, Стойленское и Михайловское месторождения). КМА – это уникальный железорудный бассейн, расположен в Центрально-Черноземном экономическом районе и включает четыре железорудных района: Белгородский,

Новооскольский, Старооскольский и Курско-Орловский. Площадь магнитной аномалии составляет около 150 тыс. км².

В зависимости от запасов, условий залегания, качества и расположения месторождений, содержание железа в руде находится в пределах от 14 до 57 %. Наиболее богатые руды используются для выплавки стали, минуя доменный процесс; руды с меньшим содержанием железа подвергаются обогащению, а затем используются в металлургическом производстве.

В результате обогащения железистых кварцитов получается концентрат с преобладающим содержанием в нем рудного материала и «хвосты», состоящие в основном из пустой породы. На Лебединском

ГОКе (ЛГОКе) образующиеся хвосты представляют собой пульпу с содержанием твердой фазы до 30 %, которая транспортируется к месту складирования (хвостохранилищам) по трубопроводам. Земельный отвод ЛГОКа под хвостохранилище составляет 1520 га, что превышает площади, выделенные под карьер – 1100 га. Учитывая тот факт, что производственные сооружения размещены на черноземных землях, которые являются наиболее высокоплодородными сельскохозяйственными угодьями, вопросы охраны и рационального использования земель для ЛГОКа являются первостепенной задачей. Что касается твердых отходов горнорудного производства, то только на двух ГОКах КМА – Лебединском и Стойленском – отходы или хвосты обогащения железистых кварцитов (ХОЖК) превышают 80 млн т. Поэтому вопросы рационального использования минеральных ресурсов с целью разработки и внедрения мероприятий по использованию отходов производства в технологических циклах собственных производств и других предприятий стоят очень остро. Решение экологических проблем позволит не только снизить себестоимость получения основного продукта – железорудного концентрата, но и уменьшить воздействие промышленного производства на природную среду за счет сокращения площадей нарушенных сельскохозяйственных угодий, занятых под хранение отходов.

Цель работы

Значительные объемы накопленных ХОЖК позволяют рассматривать их как потенциальное сырье для производства широкой гаммы строительных материалов. Целью данной работы является исследование возможности получения синтетических железооксидных пигментов-наполнителей из ХОЖК ЛГОКа для объемного окрашивания силикатных материалов автоклавного твердения.

Технология получения материалов, используемых в качестве пигментов-наполнителей, основана на нанесении на свежесформованные поверхности частиц кварца тонкой пленки хромофоров – оксидов металлов за счет совместного помола водных солей оксидов металлов и кварца с последующим обжигом [1]. Пигментированный наполнитель состоит на 95–97 % из природного кварцевого песка и 3–5 % присадки, закрепленной на его поверхности и придающей частицам определенный цвет.

Материалы и методы исследования

По химико-минералогическому составу ХОЖК близки к слабобудным кварцитам. Согласно минералогическому составу, представленному в табл. 1, породообразующим минералом является кварц (более 60 %), далее магнетит (до 8 %), роговая обманка, оксиды железа, пирит. Поэтому ХОЖК, являясь мелкодисперсными, могут рассматриваться как сильнооже-лезненные искусственные пески.

Таблица 1

Минералогический состав хвостов обогащения железистых кварцитов Лебединского ГОКа, мас. %

ХОЖК	кремнезем	магнетит	гематит	общее железо
текущего производства	71,3	8,5	2,5	10,2
из хвостохранилища	63	9,6	5,5	16,7

Оценивая минералогический состав ХОЖК Лебединского ГОКа (ЛГОКа) как текущего производства, так и из хвостохранилища, их можно рассматривать в качестве исходной готовой шихты для получения пигментов-наполнителей.

Результаты исследования и их обсуждение

Ранее проведенные исследования [2] показали возможность получения из отходов обогащения железистых кварцитов пигментов-наполнителей строительного назначения. Зависимость окраски получаемых пигментов-наполнителей от температуры обжига ХОЖК представлена на рис. 1.

По результатам РФА (рис. 2) при термообработке происходит поэтапное окисление магнетита (Fe_3O_4), входящего в состав ХОЖК с образованием $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, общее

количество которого увеличивается, на что указывает повышение интенсивности соответствующих дифракционных максимумов $d(A) = 2,71; 2,536$. В результате термообработки происходит изменение соотношения оксидов железа Fe_2O_3 и Fe_3O_4 (или FeO), что оказывает влияние на цвет пигмента.

Наиболее интенсивная окраска – красно-коричневая – получена в результате обработки отходов при температуре 1000 °С. Пигменты, полученные из отходов текущего производства, имеют более светлую окраску, что указывает на пониженное содержание оксидов железа. Так как интенсивность конечной красно-коричневой окраски пигмента определяется соотношением содержания оксидов железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, образовавшегося в результате термооб-

работки, и остаточного Fe_3O_4 исходных отходов.

Одной из важных характеристик пигментов, используемых для получения окрашенных силикатных материалов автоклавного твердения, является их красящая способность, оценку которой осуществляют в каждом отдельном случае для конкретных сырьевых материалов, так как их цвет играет значительную роль в конечной окраске готовой продукции. Красящую способность полученных пигментов определяли путем разбеливания известью [3, 4]. Полученные результаты, представленные в табл. 2, показали, что красящая способность пигментов

на основе термообработанных ХОЖК из хвостохранилища выше, нежели пигментов на основе отходов текущего производства, что связано с различным исходным содержанием оксидов железа. Но в обоих случаях эта характеристика не ниже 1, следовательно, пигменты-наполнители, полученные на основе ХОЖК, пригодны для объемного окрашивания силикатных материалов.

Другой важной характеристикой для пигментов, пригодных для объемного окрашивания силикатных материалов, является степень их инертности при автоклавной обработке по отношению к компонентам сырьевой смеси и особенно извести.

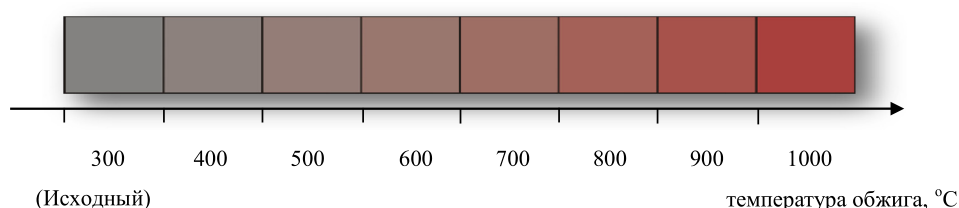


Рис. 1. Влияние температуры обжига ХОЖК ЛГОКа на окраску пигмента-наполнителя

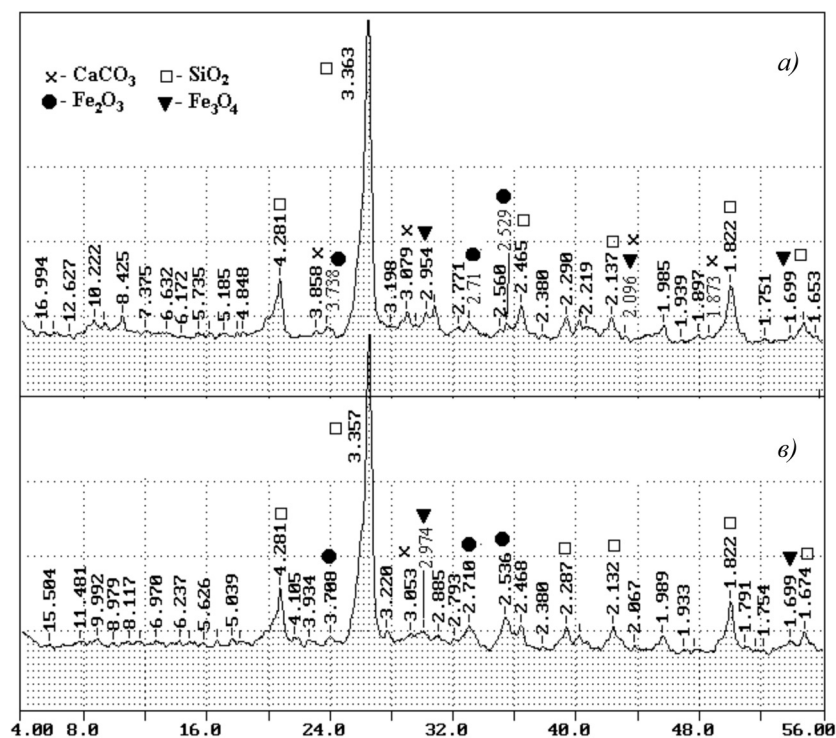


Рис. 2. Рентгенограммы ХОЖК Лебединского ГОКа: а — исходные; б — термообработанные при температуре 1000 °С

По активности пигментов, которая оценивается количеством поглощенного оксида кальция, мг, на 1 г пигмента, они разделены на 4 группы: I — высокоактивные, поглоща-

ющие более 55 мг/г; II — активные, поглощающие 50–55 мг/г; III — среднеактивные, поглощающие 40–50 мг/г; IV — малоактивные, поглощающие менее 40 мг/г.

Таблица 2

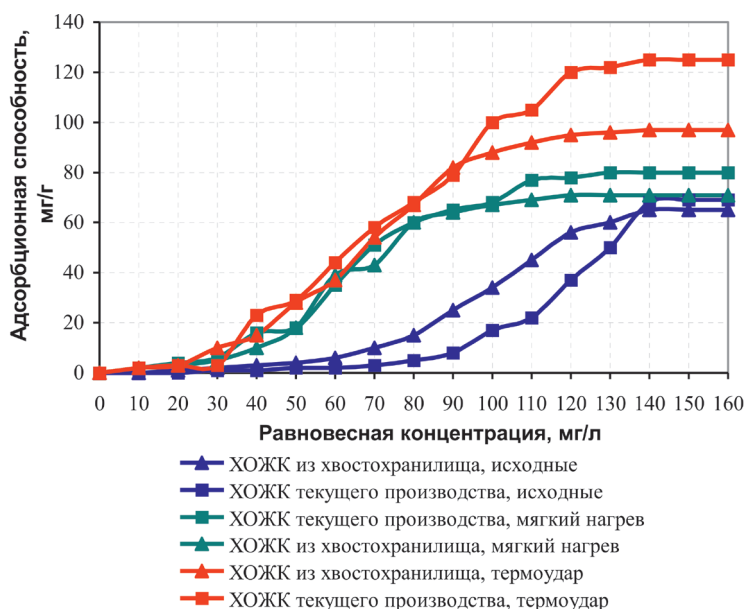
Красящая способность пигмента-наполнителя из термообработанных ХОЖК ЛГОКа

ХОЖК	$\frac{1:50^*}{0,5}$	$\frac{1:100}{1}$	$\frac{1:200}{2}$	$\frac{1:500}{5}$	красящая способность
текущего производства	+	+	–	–	1
из хвостохранилища	+	+	+	+	5

Примечание: * – над чертой – соотношение пигмент: известь; под чертой – оценка красящей способности; условные обозначения: «+» – окраска заметна, «–» – окраска не видна.

Активность полученных пигментов-наполнителей определяли по адсорбционной способности по отношению к СаО исходных и термообработанных ХОЖК. Термообработку проводили по двум режимам: мягкий нагрев – отходы помещали в ла-

бораторную печь при комнатных условиях и нагревали до конечной температуры; и термоудар – отходы помещали в печь при температуре 600 °С и далее нагревали до конечной температуры с целью термоактивации кварцевой составляющей отхода.

Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов Ca^{+2} на ХОЖК ЛГОКа

Результаты исследований, представленные на рис. 3, показали, что при термической обработке ХОЖК ЛГОКа происходит изменение сорбционной способности по отношению к ионам Ca^{+2} : с 65 до 80 мг/г при мягком нагреве и до 125 мг/г при термоударе для отходов текущего производства; с 69 до 71 мг/г при мягком нагреве и до 97 мг/г при термоударе для отходов из хвостохранилища. Длительное выдерживание отходов в условиях хвостохранилища приводит к релаксации напряжений, сформированных в структуре отходов текущего производства в результате механоактивации при мокром помоле железной руды, что сказывается на незначительном снижении сорбционной способности исходных отходов по отношению к ионам Ca^{+2} .

Активационные процессы, происходящие при термоударе, а также воздействие оксидов железа в качестве минерализатора при высоких температурах, согласно литературным данным [5], приводят к образованию повышенной дефектности структуры кварцевой составляющей ХОЖК и увеличению внутренних напряжений, создаваемых ими. Образуются активированная поликристаллическая структура кремнезема, входящего в состав ХОЖК, что и объясняет увеличение сорбционной активности получаемых пигментов-наполнителей при термоударе. Кроме того, в составе исходных отходов текущего производства содержится большее количество кварца, реакционная способность которого после термообработки значительно выше, чем красящих

соединений (оксидов железа), что увеличивает активность пигментов на их основе

(125 мг/г) по сравнению с пигментами из отходов хвостохранилища (97 мг/г).

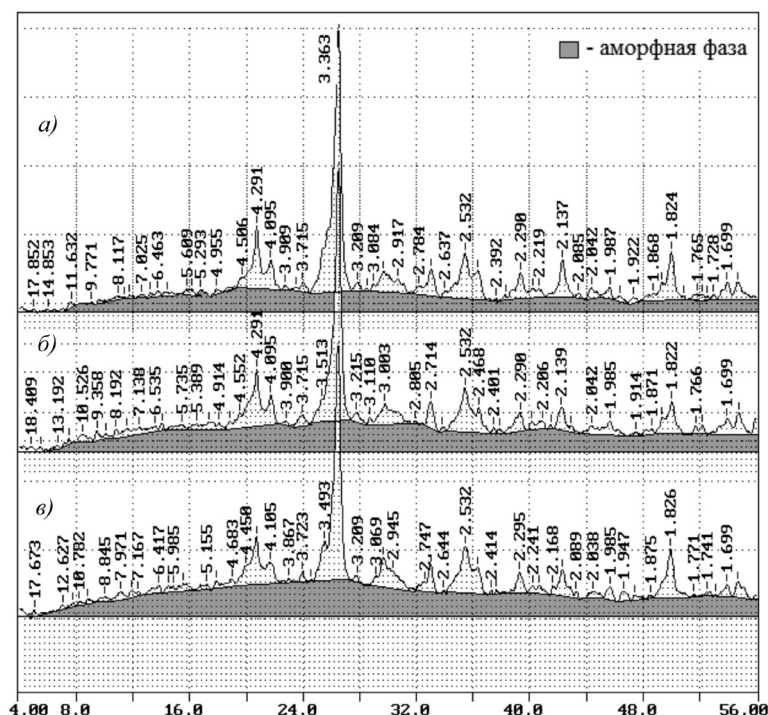


Рис. 4. Результаты рентгенофазового анализа пигментов-наполнителей с содержанием кальцинированной соды, % от массы отходов: а – 1; б – 2; в – 5. Условия обработки: температура 1000 °С, режим – термоудар, длительность – 30 мин

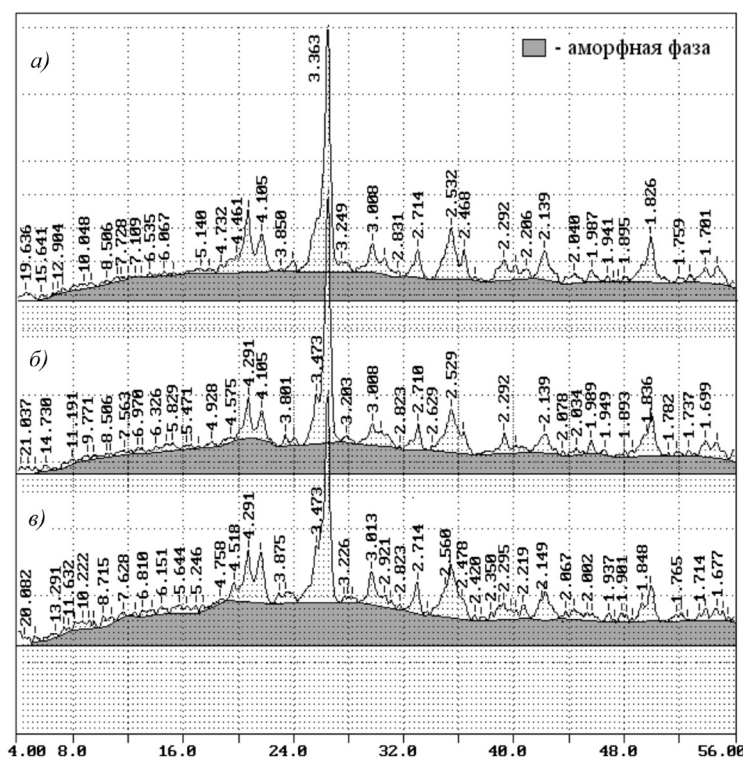
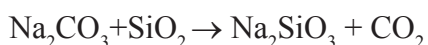


Рис. 5. Результаты рентгенофазового анализа пигментов-наполнителей с различным содержанием кальцинированной соды, % от массы отходов: а – 1; б – 2; в – 5. Условия обработки: температура – 1000 °С, режим – мягкий нагрев, длительность – 30 мин

Но в обоих случаях полученные характеристики составляют более 55 мг/г, следовательно, пигменты-наполнители из ХОЖК как текущего производства, так и из хвостохранилища, полученные по обоим режимам, характеризуются как высокоактивные.

С целью химической модификации поверхности пигментов-наполнителей в состав ХОЖК перед термообработкой вводили кальцинированную соду в количестве от 1 до 5% от массы отходов. Согласно литературным данным [1], введение небольших количеств соды приводит к образованию силиката натрия, который дополнительно закрепляет пигментированный слой, остекловывая поверхность. Результаты РФА пигментов с добавлением соды, обработанных при различных температурных режимах, представленные на рис. 4 и 5, показали, что повышение содержания соды с 1 до 5% как при мягком нагреве, так и при термоударе приводит к увеличению количества аморфной фазы, которая представлена стеклообразованиями. Т.е. при обжиге происходит взаимодействие кварцевой составляющей отходов ХОЖК с содой по схеме:



Изучение внешнего вида полученных пигментов-наполнителей показало, что увеличение содержания соды приводит к более глубокой и более темной (бурой) окраске пигмента. Наиболее интенсивный красно-коричневый цвет получен при содержании 1% соды.

Выводы

По результатам оценки влияния различных режимов термообработки ХОЖК ЛГОКа на основные свойства получаемых пигментов-наполнителей можно сделать следующие выводы:

- наиболее интенсивная окраска пигментов-наполнителей получена в результате обработки ХОЖК при температуре 1000 °С;
- красящая способность пигментов-наполнителей, полученных из ХОЖК текущего производства и из шламоохранилища, составляет 1 и более, следовательно, они пригодны для объемного окрашивания силикатных материалов;
- пигменты-наполнители из ХОЖК как текущего производства, так и из хвостохранилища, полученные по режимам «мягкий на-

грев» и «термоудар», по отношению к ионам Ca^{+2} характеризуются как высокоактивные;

– введение кальцинированной соды в состав шихты способствует интенсификации окраски получаемых пигментов за счет остекловывания поверхности; оптимальное содержание соды – 1%.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ (проект № 14-41-08054 p_офи_м).

Список литературы

1. Ходаков Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов. – М.: Изд-во лит-ры по строительству. – 1972. – 340 с.
2. Тарасова Г.И. Рациональный способ получения пигментов-наполнителей из металлсодержащих промышленных отходов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 2. – С. 128–132.
3. Книгина Г.И., Факторович Л.С. Окрашивание известково-песчаных масс и активность минеральных пигментов. – Сб. докладов на XXVI конференции НИСи. Новосибирск, 1969.
4. Хавкин Л.М. Технология силикатного кирпича. – М.: Стройиздат, 1982. – 384 с.
5. Евтушенко Е.И. Активационные процессы в технологии строительных материалов. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2003. – 209 с.

References

1. Hodakov G.S. Tonkoe izmel'chenie stroitel'nykh materialov. M.: Izd-vo lit-ry po stroitel'stvu. 1972. 340 p.
2. Tarasova G.I. Racional'nyy sposob polucheniya pigmentov-napolnitelej iz metallsoedержashhih promyshlennykh othodov // Vestnik BG TU im. V.G. Shuhova. 2012. no 2. pp. 128–132.
3. Knigina G.I., Faktorovich L.S. Okrashivanie izvestkovopeschanykh mass i aktivnost' mineral'nykh pigmentov. – Sb. dokladov na XXVI konferencii NISI. Novosibirsk, 1969.
4. Havkin L.M. Tehnologiya silikatnogo kirpicha. M.: Strojizdat, 1982. 384 p.
5. Evtushenko E.I. Aktivacionnye processy v tehnologii stroitel'nykh materialov. – Belgorod: Izd-vo BG TU, 2003. 209 p.

Рецензенты:

Павленко В.И., д.т.н., профессор, академик РАН, директор института строительного материаловедения и техносферной безопасности ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова» (БГТУ им. В.Г. Шухова), г. Белгород;

Севостьянов В.С., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Технологические комплексы, машины и механизмы» ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (БГТУ им. В.Г. Шухова), г. Белгород.

Работа поступила в редакцию 05.12.2014.