© В.А. Исаев, А.А. Демкина, 2015

УДК 666 (1–924.14/16)

В.А. Исаев, А.А. Демкина

ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ОЛЕНЕГОРСКОГО ГОКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ

Выполнено обоснование использования технологии автоклавной обработки хвостов обогащения Оленегорского ГОКа с целью получения товарной продукции строительного назначения. Изучен химический состав хвостов обогащения. Основными компонентами хвостов являются SiO_2 (69,7%), Fe_2O_3 (7,98%), Al_2O_3 (4,96%), CaO (4,9%). На основании расчетов коэффициента основности исследуемого объекта установлено, что для усиления вяжущих свойств, его состав необходимо корректировать введением добавок, содержащих CaO. Установлено, что для соотношения $CaO : SiO_2 \approx 1$ необходимо добавлять негашеной извести в количестве ~44,7%. Используя литературные данные, разработаны оптимальные режимы автоклавной обработки: соотношение Т:Ж, температура и давление, время выдержки и режим перемешивания. Проведены лабораторные эксперименты по автоклавной обработке шихты, представленной смесью исследуемых хвостов с негашеной известью. Состав конечных продуктов был изучен методом рентгенофазового анализа. Продукты автоклавного твердения перед выполнением анализа подвергались обжигу при температуре 930 °С. Установлено, что в результате автоклавной обработки образуется ряд кальциевых силикатов, в том числе силикаты типа волластонита, ранкинита, а также 3-х кальциевые силикаты типа алита. При изученных режимах и условиях более 80% свободного кварца вступило во взаимодействие с оксидом кальция. Проведенные исследования показали, что вещественный состав исходного сырья позволяет за счет регулировки соотношением компонентов смеси, их дисперсностью, режимами автоклавной обработки и варьированием технологическими параметрами формования и твердения получать изделия с достаточно широким диапазоном плотности и прочности.

Ключевые слова: хвосты обогащения, известь, автоклав, рентгенофазовый анализ, кальциевые силикаты.

При обогащении железистых кварцитов на Оленегорском ГОКе образуются мелкозернистые побочные продукты, которые в количестве более 6 млн т ежегодно сбрасываются в хвостохранилища. Особенностью этих хвостов является высокое содержание кремнезема (60–75%) и наличие недоизвлеченных, находящихся в сростках, рудных минералов (гематита и магнетита), среднее содержание которых составляет 8,5%. Традиционным направлением утилизации этой группы отходов является производство нерудных материалов и прежде всего заполнителей бетонов и растворов, дорожно-строительных материалов, бутового камня и др. [1].

Один из эффективных приемов получения бетонов высокой прочности в сравнительно короткие сроки – изменение температурно-влажностных условий твердения, что достигается с помощью автоклавной обработки при повышенных параметрах водяного пара. В автоклавах создаются наиболее благоприятные условия для ускорения реакций гидратации, при этом кремнезем в таких условиях активизируется и эффективно взаимодействует с известково-алюминатными компонентами вяжущих.

Целью настоящего исследования является обоснование использования технологии автоклавной обработки хвостов обогащения Оленегорского ГОКа с целью получения товарной продукции строительного назначения.

Теоретические основы расчета хвостов обогащения для производства вяжущих автоклавного твердения

В общем случае исследуемые хвосты обогащения можно рассматривать как полидисперсные материалы, состоящие из «химически активной» части, которая определяет свойства цементирующей связки и зерен «механически активного» сырья, не претерпевающих особых химических изменений в процессе производства нового вида строительного материала.

Для характеристики химической активности объекта исследования воспользуемся принципами расчета по П.И. Боженову, которым для этой цели был предложен коэффициент основности $K_{осн}$:

$$K_{осн} = \frac{(\mathrm{CaO} + 0,93\,\mathrm{MgO} + 0,6\,\mathrm{R_2O}) - (0,55Al_2\,O_3 + 0,35\,\mathrm{Fe_2O_3} + 0,7SO_3 + R_nO_m)}{0,93SiO_2 \pm yR_nO_m} \quad (1)$$

В соответствии с величиной $K_{осн}$ все попутные продукты можно разделить на пять групп:

1. Ультраосновные ($K_{осн} > 2$).
2. Основные ($K_{осн} = 1,2–2$).
3. Нейтральные ($K_{осн} = 0,8–1,2$).
4. Кислые ($K_{осн} = 0–0,8$).
5. Ультракислые ($K_{осн} = 0$).

Оценив по этому показателю любой отход, можно определить степень его пригодности для производства различных строительных материалов.

В формуле (1) $K_{осн}$ первый член в числителе ($CaO + 0,93MgO + 0,6R_2O$) показывает общее (валовое) содержание «условной» CaO, и чем ее больше, тем активнее интересующий нас материал. Второй член в числителе ($0,55Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3$) определяет количество CaO в %, которое связывается в новообразования (алюминаты и ферриты кальция и гипс) и поэтому не участвует в формировании будущих гидросиликатов. Разность между первым и вторым членом в числителе показывает остаточное количество «условной» $CaO_{св}$, способной взаимодействовать с остаточным кремнеземом, представленным в знаменателе, и сформировать силикатную фазу. Знаменатель ($0,93SiO_2 - yR_nO_m$) выражает количество сырья, способного вступить во взаимодействие с известьсодержащим компонентом. Некоторые корректировочные действия необходимо производить, если в состав сырья входят дополнительные оксиды. В зависимости от функций (со знаком «плюс» или «минус») оксиды вводят в числитель или знаменатель формулы $K_{осн}$.

В соответствии с данными по химическому составу хвостов обогащения Оленегорского ГОКа (таблица) был рассчитан коэффициент основности по формуле (1).

Химический состав хвостов обогащения Оленегорского ГОКа

$Fe_{общ.}$	S	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	FeO	MnO	P_2O_5	п.п.п.	Au	Σ
9,88	0,084	69,7	4,96	4,9	3,58	7,98	5,63	0,13	0,12	3,00	0,02	100,0

Расчеты показали, что для исследуемого объекта $K_{осн} \approx 0{,}04$, т.е. в данном случае мы имеем дело с отходами 4-й группы. Из этого следует, что в этом сырье преобладают кислотные оксиды и его можно использовать либо в виде «механически активного сырья», либо его состав необходимо корректировать введение добавок, содержащих CaO, с целью повышения $K_{осн}$ и усиления вяжущих свойств.

Известно [2], что для цементирующей связки желательно использовать расчетное соотношение CaO : SiO2, равное 1, что соответствует $K_{осн} = 0{,}8–1{,}2$. В сырье, имеющее $K_{осн} = 1{,}2$, следует вводить корректирующие добавки, которые повышают содержание кремнезема, а сырье с $K_{осн} = 0{,}8$ необходимо обогатить известьсодержащим компонентом.

Таким образом, чтобы получить необходимые технологические свойства конечного продукта, необходимо в нашем случае использовать корректирующую добавку, состав которой будет представлен окисью кальция (негашеная известь) в количестве ~ 44,7%. В этом случае соотношение CaO : SiO_2 будет равно ≈ 1, что соответствует коэффициенту основности $K_{осн} \approx 0{,}8$.

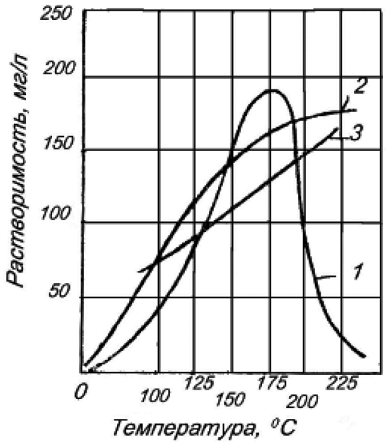

Рис. 1. Растворимость некоторых оксидов в зависимости от температуры: 1 – CaO; 2 – SiO_2; 3 – Al_2O_3

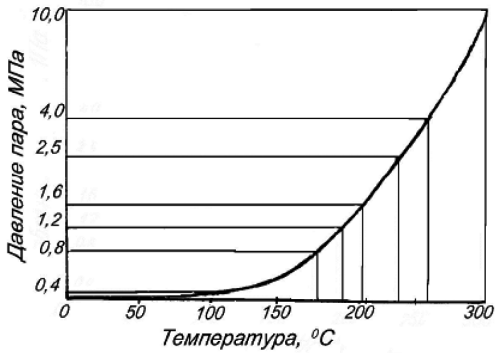

Рис. 2. Зависимость давления водяного пара от его температуры P = f(t°)

Выбор и обоснование режимов автоклавной обработки

В процессе автоклавной обработки вода и водяной пар при высоких давлениях (0,8–1,6 МПа) обеспечивают необходимые условия для физико-химических преобразований в исходном сырье. Химические реакции протекают в твердой, жидкой и парогазовой фазах значительно быстрее, чем в нормальных температурно-влажностных условиях, за счет повышения растворимости исходных компонентов и скорости их взаимодействия. В настоящее время общепризнано, что взаимодействие компонентов смеси автоклавных силикатных материалов происходит главным образом в жидкой фазе. Поэтому среди свойств промышленных отходов особое место занимает их способность к растворению в гидротермальных условиях.

На рис. 1 представлена растворимость различных веществ в условиях гидротермальной обработки. Минералы, слагающие тот или иной техногенный продукт, даже при одинаковом химическом составе могут иметь различную кристаллическую структуру, что обуславливает их реакционную способность.

В практике автоклавной обработки водяной пар используется в очень

широком диапазоне: при атмосферном давлении с температурой 70–100 °С, при давлении 0,2–0,8 МПа с температурой 130–174 °С, а также при более высоких параметрах (0,8–2,5). В промышленных агрегатах используется в основном насыщенный водяной пар, обладающий определенными термодинамическими параметрами в зависимости от давления и температуры. Причем каждой температуре насыщенного пара соответствует определенное значение давления (рис. 2).

Количество тепла, необходимого для получения 1 кг пара, зависит от величины давления и рассчитывается по формуле

$$\lambda_p = q + 0{,}98r \qquad (2)$$

где λ_p – затраты тепла на превращение 1 кг воды в пар, кДж; r – теплота парообразования; q – удельный поток теплоты.

Расчеты по формуле (2) показывают, что максимальная энергия на превращение воды в пар затрачивается для получения пара давлением до 0,8 МПа, а на получение каждого килограмма пара высокого давления (например 1,2–2,5 МПа) необходимо затратить только на 21,0–58,8 кДж больше (на 1,0–2,2%).

Более интенсивные гидротермальные условия твердения вяжущих веществ и бетонов способствуют ускорению взаимодействия вяжущих с водой, глубине реакции гидратации, при этом прочность изделий нарастает в более короткие сроки.

В основу выбора режимов автоклавной обработки следует закладывать следующие параметры:

- вид вяжущего вещества (химико-минералогическая характеристика);
- качество заполнителей (дисперсность, химический состав, его соотношение с вяжущим веществом);
- структура бетона (ячеистый, поризованный, плотный);
- габариты изделий (толщина конструкции, объем изделия);
- насыщенность изделия арматурой.

Технологический режим автоклавной обработки включает три этапа:

1. Повышение температуры и давления до максимального значения.
2. Изотермическая выдержка под определенным давлением в заданном интервале времени.
3. Снижение давления до атмосферного и охлаждение до T = 70–50 °С к моменту выгрузки изделий из автоклава.

Параметры автоклавной обработки являются функцией многих переменных, и поэтому для каждого вида изделий должен быть установлен оптимальный режим, обеспечивающий его высокую прочность. Однако при назначении и выборе режима и величины давления пара следует учитывать основную закономерность, заключающуюся в том, что повышение давления пара влечет за собой сокращение общей продолжительности запаривания изделий (рис. 3).

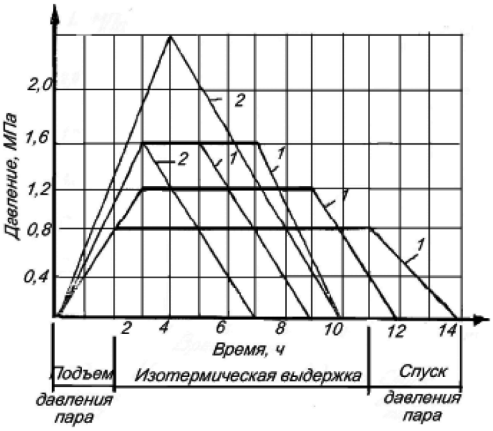

Рис. 3. Зависимость режимов автоклавной обработки от величины давления пара: 1 – сокращенные режимы; 2 – «пиковые» режимы

Анализ литературных данных [2] показывает, что при автоклавной обработке более интенсивно и глубоко протекают реакции образования новых гидросиликатов и других минералов как за счет первичных реакций между исходными материалами, так и в результате вторичного взаимодействия между собой и с компонентами исходного сырья. При этом в процессе автоклавной обработки меняется структура новообразований, быстро переходя из гелеобразного состояния в кристаллическое, что часто приводит к резкому снижению прочностных показателей изделия. Поэтому, повышая давление пара в автоклаве и изменяя режим обработки, можно регулировать процессы минералообразования, с тем, чтобы в результате получить технический продукт с высокими технико-экономическими показателями и в короткие сроки. С ростом давления пара от 8 до 16 атм. сокращается общий цикл автоклавной обработки с 15 до 6–8 ч и одновременно повышается прочность изделий.

Экспериментальные исследования

Исходя из состава хвостов обогащения и теории автоклавных процессов, рассмотренной в предыдущем разделе, были выполнены экспериментальные исследования в лабораторных условиях с целью получения вяжущих веществ автоклавного синтеза, а именно известково-кварцевого вяжущего, т.к. объект исследования представляет собой промышленные отходы, содержащие CaO и SiO_2.

Подготовка к эксперименту включала в себя:

1. Подготовку исходного сырья (измельчение, сушка);
2. Подготовку корректирующих компонентов.
3. Дозировку всех составляющих.
4. Совместный помол

Перечисленные операции были выполнены в учебно-научной лаборатории «Исследования физических процессов в горных породах» кафедры Физики горных пород и процессов и в учебной лаборатории кафедры Обогащения МГГУ.

В качестве корректирующей добавки была использована негашеная известь $Ca(OH)_2$ (чда, ГОСТ 9179-77). Для выполнения условия соблюдения соотношения $CaO : SiO_2 \approx 1$ исследуемая композиция была составлена из 47% хвостов и 53% негашеной извести (массовые проценты).

После дозирования компонентов было выполнено их совместное измельчение в автоматической агатовой ступке типа КМ. Подготовленный продукт по гранулометрическому составу представлял класс – 0,05 мм.

Эксперименты по автоклавной обработке подготовленной шихты выполнялись в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (лаборатория проблем металлургии комплексных руд (N1))[1] на лабораторном автоклаве емкостью 1 л.

В результате анализа литературных данных для подготовленной композиции были выбраны следующие режимы автоклавной обработки:

- соотношение Т : Ж ≈ 1:1;
- температура 180 °С;
- давление 2,2 МПа;
- время выдержки 4 час.;
- режим перемешивания – да.

---

* Эксперименты выполнялись под руководством к.т.н. Серовой Н.В. Консультант – зав. лабораторией д.т.н. Садыхов Г.Б.

Исследование состава композиции после автоклавной обработки

При гидротермальной обработке шихты, состоящей из известково-кремнеземистых материалов, в зависимости от ее длительности и температуры могут образовываться разнообразные по составу и структуре гидросиликаты кальция. Для их изучения и идентификации применяются различные методы физико-химического анализа: рентгеноструктурный, электронно-микроскопический, термографический, метод инфракрасной спектроскопии, петрография. В процессе гидротермальной обработки на разных ее стадиях происходит синтез гидросиликатов. В настоящее время идентифицировано более 20 гидросиликатов кальция, одни из которых сходны по структуре с природными гидросиликатами, а другие обнаружены лишь как продукты синтеза. В процессе автоклавной обработки начало синтеза гидросиликатов зависит от дисперсности и активности исходных материалов и параметров обработки. Вначале образуются более высокоосновные гидросиликаты (типа C_2SH), но по мере повышения температуры и увеличения длительности обработки они переходят в менее основные соединения, более стабильную, главным образом тоберморитовую, фазу CSH, что способствует упрочнению силикатного камня.

Как правило, продукты автоклавного твердения известково-кварцевых смесей представлены гидросиликатами, значительная часть которых может находиться в рентгеноаморфном виде. Для повышения надежности интерпретации результатов экспериментов полученные материалы непосредственно перед аналитическими исследованиями подвергались предварительному обжигу. Обжиг выполнялся в высокотемпературной печи типа СНОЛ. Температура обжига составляла 930 °С, скорость нагрева – 10 °/мин, время выдержки – 40 мин, охлаждение – естественное. После обжига исследуемый образец был измельчен в автоматической агатовой ступке и т.о. был готов для изучения его состава.

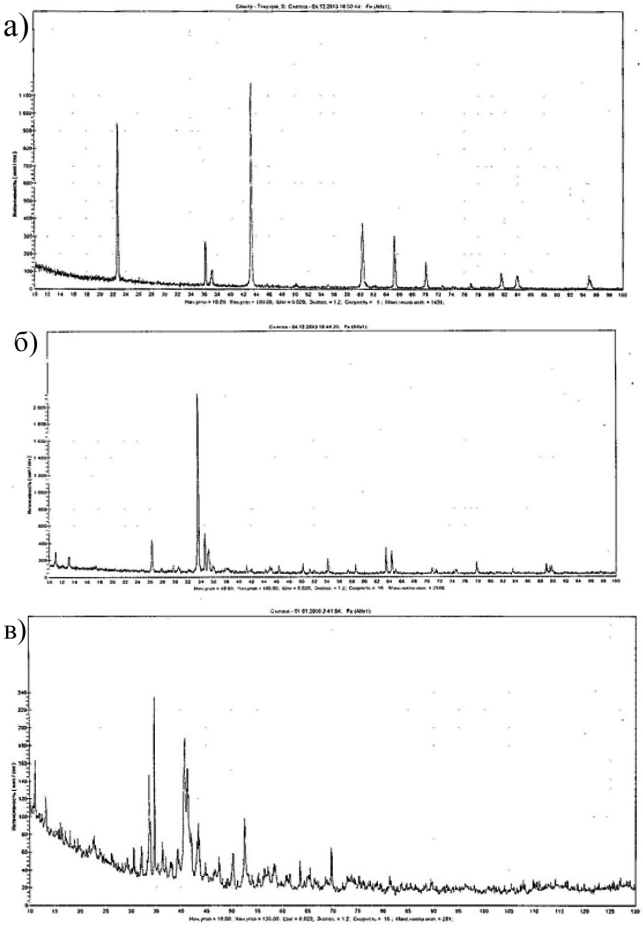

Рис. 4. Дифрактограммы исходных компонентов и конечного продукта автоклавного твердения: а) негашеная известь, б) хвосты обогащения, в) продукт автоклавного твердения (после обжига)

Наиболее объективным методом идентификации продуктов автоклавного твердения следует считать метод рентгенофазового анализа. В этой связи с целью установления состава продукта после автоклавной обработки был выполнен его рентгенофазовый анализ на дифрактометре АДП. Режимы и условия съемки: излучение Fe Kα, U = 35 kV, I_a = 10 ma; скорость движения счетчика 1 °/мин; с использованием вращения держателя образца; интервал съемки 10– 130 ° (2θ). Последующий анализ и расшифровка дифрактограмм выполнялась с использованием универсальной картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standarts Data), справочников и специальной литературы [3, 4, 5].

На рис. 4 представлены дифрактограммы исходных компонентов и конечного продукта автоклавного твердения (после обжига).

В результате расшифровки полученных дифрактограмм установлено, что продукт автоклавного твердения содержит около 10–15% свободного кварца и состоит из ряда кальциевых силикатов, среди которых можно уверенно идентифицировать:

- однокальциевый силикат типа волластонита $Ca_3(Si_3O_9)$; это подтверждается наличием дифракционных отражений 3,33; 2,98; 1,718; 2,19 Å и др.;
- трехкальциевый дисиликат типа ранкинита $Ca_3Si_2O_7$; это подтверждается наличием дифракционных отражений 3,76; 4,39; 4,04; 2,96; 2,85; 2,47 Å.
- трехкальциевый силикат типа алита – $3CaO{\cdot}SiO_2$; подтверждено наличием дифракционных отражений 2,78; 2,75 Å.

Обсуждение результатов

Хвосты обогащения Оленегорского ГОКа представляют собой сложную многокомпонентную систему, содержащую значительное количество свободного кремнезема в виде кварца, а также значимые количества (проценты) оксидов кальция, железа, алюминия, магния и небольшие количества (десятые доли %) марганца и фосфора. Естественно предположить, что в результате паровоздушной обработки такой смеси в комбинации с корректирующей добавкой в виде оксида кальция в автоклавах конечный продукт будет содержать различные гидросиликаты. Поставленные эксперименты имели целью установить конкретные кристаллические фазы, возникающие при наименее затратных режимах и условиях. Предварительный аналитический обзор позволил выбрать конкретные режимы для проведения экспериментов в лабораторных условиях и выйти на расчетное время, не превышающее 6 часов.

Анализ фазового состава конечного продукта показал, что более 80% свободного кварца вступило во взаимодействие с оксидом кальция; при этом образование трехкальциевых и однокальциевых силикатов подчиняется основным закономерностям твердофазных реакций в подобных системах.

Поставленные эксперименты и анализ литературных данных показали, что вещественный состав исходного сырья (хвостов обогащения) позволяет за счет регулировки составом смесей (соотношение известковых и кремнийсодержащих компонентов), их дисперсностью, отношением Т:Ж, а также за счет варьирования технологическими параметрами формования и твердения, получать изделия как пористой (ячеистой), так и плотной структуры с достаточно широким диапазоном плотности и прочности. Так, в частности, варьируя давлением в автоклаве (0,8 и 1,6 МПа), можно получить прочность силикатного кирпича соответственно от 10 до 20–30 МПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дворкин Л.И., Дворкин О.Л.* Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2007. – 368 с.

2. *Русина В.В.* Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов: учебное пособие. – Братск: ГОУ ВПО «БрГУ», 2007. – 224 с.

3. *Михеев В.И.* Рентгенометрический определитель минералов. – М.: Гос. научно-техническое изд. лит. по геологии и охране недр, 1957. – 868 с.

4. *Тейлор Х.* Химия цемента. – М.: Мир, 1996. – 560 с.

5. *Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С.* Минеральные вяжущие вещества: технология и свойства. Учебник для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с. ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Исаев Владимир Алексеевич – кандидат технических наук, доцент, e-mail: mgguiva@mail.ru,
Демкина Анастасия Алексеевна – инженер,
МГИ НИТУ «МИСиС».

UDC 666 (1–924.14/16)

SUBSTANTIATION OF USE OF TAILS OF ENRICHMENT OLENEGORSKY GOK FOR RECEPTION OF SILICATE MATERIALS AUTOCLAVE HARDENING

Isaev V.A., Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, e-mail: mgguiva@mail.ru,
Demkina A.A., Engineer,
Moscow Mining Institute, National University of Science and Technology «MISiS», Moscow, Russia

The substantiation of use of technology autoclave processings of tails of enrichment Olenegorsky GOK for the purpose of reception of a commodity output of building appointment is executed. The chemical compound of tails of enrichment is studied. The basic components of tails are SiO_2 (69.7%), Fe_2O_3 (7.98%), Al_2O_3 (4.96%), CaO (4.9%). On the basis of calculations of factor of basicity of investigated object it is established, that for strengthening of knitting properties, its structure is necessary for correcting introduction of additives, that contain CaO. It is established, that for parity CaO: $SiO_2 \approx 1$ it is necessary to add not slaked to exhaust in quantity ~44.7%. Using literary data, are developed optimum modes autoclave processings: parity S:L, temperature and pressure, time of endurance and a hashing mode. Laboratory experiments on autoclave to processing mixture, by the presented mix of investigated tails with not slaked limestone are made. The structure of end-products has been studied by a method x-ray phase analysis. Products autoclave hardening before analysis performance were exposed to roasting at temperature 930 °C. It is established, that as a result autoclave processings a number calcium silicates, including type silicates vollastonit, rankinit, and also 3-calcium type silicates alit is formed. At the studied modes and conditions more than 80% of free quartz have entered interaction with calcium oxide. The carried out researches have shown, that the material structure of initial raw materials allows at the expense of adjustment by a parity of components of a mix, their dispersion, modes autoclave processings and a variation in technological parametres of formation and hardening to receive products with wide enough range of density and durability.

Key words: tailings, lime, autoclaves, x-ray analysis, calcium silicates.

REFERENCES

1. Dvorkin L.I., Dvorkin O.L. *Stroitel'nye materialy iz otkhodov promyshlennosti: uchebno-spravochnoe posobie* (Building materials made out of industrial waste: Education and reference aid), Rostov-na-Donu, Feniks, 2007, 368 p.

2. Rusina V.V. *Mineral'nye vyazhushchie veshchestva na osnove mnogotonnazhnykh promyshlennykh otkhodov: uchebnoe posobie* (Mineral binders manufactured out of heavy-tonnage industrial waste, Educational aid), Bratsk: GOU VPO «BrGU», 2007, 224 p.

3. Mikheev V.I. *Rentgenometricheskii opredelitel' mineralov* (X-ray mineral indicator), Moscow, Gos. nauchno-tekhnicheskoe izd. lit. po geologii i okhrane nedr, 1957, 868 p.

4. Teilor Kh. *Khimiya tsementa* (Chemistry of cement), Moscow, Mir, 1996, 560 p.

5. Volzhenskii A.V., Burov Yu.S., Kolokol'nikov V.S. *Mineral'nye vyazhushchie veshchestva: tekhnologiya i svoistva. Uchebnik dlya vuzov, 3-e izd.* (Mineral binders: Technology and properties. Textbook for high schools, 3rd edition), Moscow, Stroiizdat, 1979, 476 p.