

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

И. А. Левицкий, С. Е. Баранцева, Ю. Г. Павлюкевич, Ю. А. Климош

Белорусский государственный технологический университет

Необходимость рационального использования топливно-энергетических ресурсов требует разработки и совершенствования составов силикатных материалов с применением нетрадиционных сырьевых компонентов. К таким видам сырья можно отнести отходы обогащения железистых кварцитов Околовского месторождения (Республика Беларусь). Это сырье характеризуется отличными от известных пород геолого-минералогическими характеристиками, что обусловлено своеобразием его образования и залегания, характерного для магнетит-кварцевой формации кристаллического фундамента Беларуси [1].

Околовское железорудное месторождение расположено в Минской области. Месторождение залегает под чехлом осадочных пород протяженностью в северо-восточном направлении 180 км при ширине 10 – 30 км и представлено разнообразными по составу гнейсами, амфиболитами, железистыми кварцитами и другими породами. Продуктивные (железорудные) породы имеют мощность от 30 до 120 м и составляют примерно 28 – 35 % общего объема пород. При разработке месторождения огромная (сотни тысяч тонн) масса безрудных пород пойдет в отвалы как отход обогащения и магнитной сепарации железных руд. Как известно, рентабельность любого месторождения может быть повышена за счет наиболее полного извлечения и комплексного использования максимального числа полезных компонентов [2].

В результате обогащения железистых кварцитов образуются два вида отходов: “хвосты” сухой и мокрой магнитной сепарации. Анализируя химический состав отходов (табл. 1), можно предположить, что они являются ценным минеральным сырьем для получения силикатных материалов различного назначения. Фракционный состав отходов сухой и мокрой магнитной сепарации железных руд приведен в табл. 2.

С целью определения температуры плавления исходных сырьевых материалов была проведена многопозиционная обработка порошков в интервале температур 1100 – 1300 °С с шагом варьирования температуры 50 °С и выдержкой при каждой экспозиции в течение 30 мин. Визуальная характеристика проб после термической обработки показала, что температуры плавления проб “хвостов” сухой и мокрой магнитной сепарации составляют 1170 – 1230 и 1130 – 1170 °С соответственно. Более низкая температура плавления отходов мокрого обогащения железистых кварцитов, вероятно, вызвана повышенным содержанием Fe_2O_3 , который, как известно, оказывает флюсующее действие и переходит в расплав.

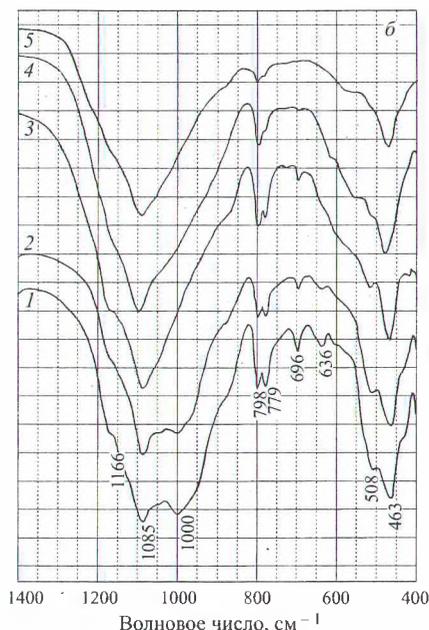
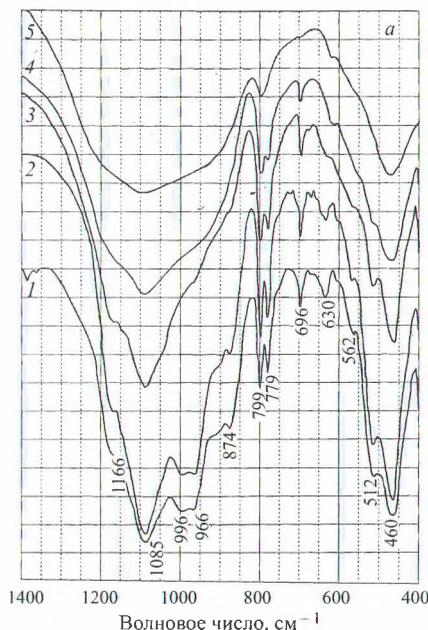
Для оценки возможности использования данного сырья нами проведено комплексное исследование (дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы, инфракрасная спектроскопия), а также изучено поведение сырья в процессе нагревания при температурах 500, 1000, 1250 и 1450 °С.

Согласно данным ДТА, на термограммах обеих проб сырья отмечаются неинтенсивные термические эффекты. Первый экзоэффект с максимумом при 450 – 455 °С, вероятно, обусловлен окислением незначительного количества Fe^{2+} . Наличие двух эндоэффектов с минимумами при 540 – 550 и 720 – 740 °С, видимо, связано с удалением основной части структурной и оставшейся конституционной воды, а также с окислением двухвалентного железа [3].

Рентгенофазовый анализ показал, что минеральный состав “хвостов” сухой магнитной сепарации представлен кварцем, роговой обманкой, минералами группы хлоритов, гематитом и магнетитом. Присутствуют также в незначительных количествах анортит, кальцит и биотит. Минеральный состав отходов мокрой магнитной сепарации представлен теми же крис-

Таблица 1

“Хвосты” магнитной сепарации	Массовое содержание, %												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	п.п.п.
Сухой	55,95 –	0,19 –	5,99 –	2,41 –	14,72 –	0,25 –	6,34 –	4,28 –	0,30 –	0,83 –	0,69 –	0,12 –	1,09 –
	61,05	0,24	6,09	3,99	18,22	0,40	7,12	5,12	0,36	1,10	0,86	0,15	1,83
Мокрой	49,97 –	0,21 –	5,83 –	7,35 –	15,26 –	0,21 –	6,44 –	4,04 –	0,40 –	0,96 –	0,84 –	0,12 –	0,12 –
	53,09	0,25	6,75	10,00	18,94	0,34	7,40	4,58	0,50	1,20	0,88	0,13	0,13



ИК-спектры поглощения отходов железистых кварцитов сухого (а) и мокрого (б) обогащения 1 — исходная проба; 2, 3, 4 и 5 — температура термообработки соответственно 500, 1000, 1250 и 1450 °С

таллическими фазами, однако интенсивность дифракционных максимумов анортита и кварца выше таковых при сухой сепарации.

Следует отметить, что фазовый состав данного сырья сложен, поэтому идентифицировать конкретные кристаллические фазы затруднительно. Так, роговая обманка представлена группой минералов (куммингтонит, актинолит, тремолит) и их твердыми растворами с близкими и даже одинаковыми параметрами кристаллических решеток.

Разнообразие химического состава отдельных представителей семейства хлоритов объясняется не только широким изоморфизмом главных составляющих их элементов: $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$, $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$, но и одновременным замещением Si^{4+} и Mg^{2+} на $2Al^{3+}$ и $3Mg^{2+}$ на $2Al^{3+}$. Благодаря этим замещениям в группе хлоритов существует большое количество изоморфных разновидностей, известных под различными названиями, которые вызывают некоторые затруднения при идентификации кристаллических фаз. Общая формула минералов группы хлоритов $X_{4-6}Y_4O_{10}(OH)_8$ (X — катион в шестерной координации по кислороду; Y — Al^{3+} , Si^{4+} в четверной координации). В данной работе при расшифровке рентгенограмм в качестве эталонных были использованы дифракционные максимумы, соответствующие параметрам кристаллической решетки шамозита $(Fe^{2+}, Mg, Fe^{3+})_5Al(Si_3Al)O_{10} \cdot (OH, O)_8$.

Для полноты информации по структурным и фазовым превращениям, происходящим при нагревании отходов железистых кварцитов сухого и мокрого обогащения, было выполнено ИК-спектроскопическое исследование проб исходного сырья, термообработанного при 500, 1000 и 1250 °С, а также расплавов, полу-

ченных при температуре 1450 °С и представляющих хорошо проваренные стекла черного цвета (см. рисунок).

Анализ ИК-спектров поглощения показал, что их характер для обеих проб аналогичен. На спектрах исходных проб имеются две широкие полосы поглощения в области 830–1200 и 400–600 cm^{-1} , которые можно отнести к валентным и деформационным колебаниям связей Si–O–Si соответственно в цепочечных и ленточных структурах.

Литературные данные по спектрам минералов типа роговой обманки, тремолита, актинолита свидетельствуют о наличии группы интенсивных, частично перекрывающихся полос в области 900–1100 cm^{-1} (в нашем случае 966, 996, 1085 cm^{-1}) и группы менее интенсивных полос в области 780–640 cm^{-1} (в нашем случае 630, 696, 779 cm^{-1}). Интенсивные полосы около 500 cm^{-1} (в нашем случае 460, 512 cm^{-1}), по-видимому, обусловлены валентными колебаниями Me–O и деформационными колебаниями лент кремнекислородных тетраэдров. Наличие двоякой полосы погло-

Таблица 2

Класс, мм	Количество фракций, %, в "хвостах" магнитной сепарации	
	сухой	мокрой
> 1,0	2,2	
1,0 – 0,63	4,5	
0,63 – 0,315	12,8	
0,315 – 0,16	16,1	8,7
0,16 – 0,1	12,8	
0,1 – 0,071	9,0	
0,071 – 0,045	22,1	22,6
< 0,045	20,5	68,7

щения (дублета) с максимумами 780 и 800 см⁻¹ характерно для кварца [4].

При нагревании изучаемого сырья вплоть до 1250 °С не происходит значительных изменений в характере спектров поглощения (см. рисунок). При более высокой температуре в связи с образованием расплава структурные группировки разрушаются, и ИК-спектр стекла имеет две полосы поглощения с максимумами 1100 и 460 см⁻¹, что свидетельствует о значительной степени полимеризации кремнекислородных тетраэдров в ленточных типах силикатов с некоторым присутствием каркасных.

Проведенное исследование показало, что отходы железистых кварцитов сухого и мокрого обогащения, несомненно, представляют определенный интерес для применения в качестве сырьевого компонента при получении силикатных материалов различного назначения — стеновых керамических, стекловидных и стеклокристаллических.

Последующее экспериментальное исследование позволило установить, что “хвосты” сухой и мокрой магнитной сепарации железных руд, вводимые в количестве 20 %*, улучшают технологические характеристики керамических масс для стеновых материалов: снижается воздушная и огневая усадка, уменьшается чувствительность масс к сушке и обжигу. При этом они положительно влияют на физико-механические характеристики обожженных образцов.

Выявлена возможность использования изучаемого сырья в количестве 5–20 % в массах для получения майоликовых изделий бытового назначения с водопоглощением 16,5–20,0 %, а также в плотносспекшихся керамических массах низкотемпературного обжига с водопоглощением менее 5 %. Установлено, что исследуемое сырье благоприятно влияет на свойства керамических масс — снижает усадку, способствует расширению интервала спекания изделий и оказывает как отошающее, так и флюсующее действие.

С использованием “хвостов” сухой и мокрой магнитной сепарации железных руд, вводимых в массы в количестве 8 %, получены образцы керамических плиток для внутренней облицовки стен. Требуемый комплекс свойств керамических плиток (водопоглощение, прочность на изгиб, ТКЛР) обеспечивается при температуре обжига 1050 °С.

Определена также возможность получения нефритованных глазурных покрытий с высокими эксплуатационными и эстетическими характеристиками

* Здесь и далее — массовое содержание.

на основе изучаемого сырья. Глазури отличаются хорошей кроющей способностью. Их цветовая гамма представлена зеленовато-коричневыми, коричневыми, шоколадными, темно-коричневыми и другими оттенками. Синтезированные глазури не содержат компонентов первого и второго классов опасности и летучих фтористых составляющих, что позволяет улучшить условия труда и экологическую ситуацию в промышленных регионах.

Кроме того, отходы сухой и мокрой магнитной сепарации могут быть использованы в качестве основы для получения стеклокристаллических материалов — петроситаллов и каменного литья. Расплавы стекол характеризуются высокой склонностью к кристаллизации при выработке, процесс кристаллизации для формирования ситалловой структуры и заданного минерального состава может быть активно стимулирован оксидами хрома и железа. При термической обработке формируется пироксеновый твердый раствор на основе диопсида, что придает конечным материалам высокую износостойкость и химическую стойкость.

Таким образом, подтверждена возможность управления процессом фазообразования и регулирования физико-химических и механических свойств стеклокристаллических материалов. При этом количество продуктов обогащения железных руд в шихте может составить 85–90 %, а полученные материалы можно рекомендовать для изготовления кислотостойких футеровочных изделий (петроситаллы и каменное литье) и мелющих абразивостойких тел (каменное литье).

Использование “хвостов” сухой и мокрой магнитного обогащения железных руд в производстве силикатных изделий, безусловно, является перспективным. Разработка Околовского месторождения может внести весомый вклад в расширение сырьевой базы Республики Беларусь и номенклатуры выпускаемых силикатных изделий различного назначения, а также позволит организовать утилизацию образующихся при обогащении железных руд продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полезные ископаемые Беларуси: К 75-летию БелНИГРИ. — Минск, 2002. — 527 с.
2. Химический состав породообразующих минералов кристаллического фундамента Беларуси / А. А. Архипова, И. В. Найденов, В. Е. Островский и др. — Минск, 1997. — 168 с.
3. Термический анализ минералов и горных пород / В. П. Иванова, Б. К. Касатов, Т. Н. Красавина, Е. Л. Розина. — Л.: Недра, 1974. — 399 с.
4. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. — М.: Изд-во МГУ, 1967. — 289 с.