

КЕРАМИЧЕСКИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД

О.В. Суворова¹, В.А. Кумарова¹, Д.В. Макаров², В.А. Маслобоев²

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Россия, 184209, г. Апатиты, мкр. Академгородок, 26А, e-mail: suvorova@chemy.kolasc.net.ru

² Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Россия, 184209, г. Апатиты, мкр. Академгородок, 14А, e-mail: makarov@inep.ksc.ru

Аннотация. Обоснована возможность получения керамических строительных материалов полусухого прессования (компрессионного формования) с повышенными физико-механическими показателями, высокой морозостойкостью и улучшенными декоративными характеристиками на основе хвостов обогащения медно-никелевых руд. Показано, что увеличение давления прессования приводит к повышению физико-механических характеристик керамических материалов, снижению огневой усадки и водопоглощения. Получены керамические материалы полусухого прессования (компрессионного формования) с морозостойкостью 50 и более циклов.

Ключевые слова: керамические строительные материалы, отходы обогащения медно-никелевых руд, полусухое прессование, компрессионное формование, прочность при сжатии и изгибе, морозостойкость.

Введение

Объемы складированных отходов горно-металлургического комплекса (ГМК) соизмеримы с потребностью промышленности строительных материалов в минеральном сырье. Однако в настоящее время в Российской Федерации их использование в большинстве случаев не превышает 10 % [1]. Одним из перспективных направлений использования отходов является получение керамических строительных материалов: стеновых, облицовочных и тротуарных изделий. Применение техногенного сырья снизит потребность в первичных минерально-сырьевых ресурсах, отпадет необходимость в специализированных карьерах по разработке глин, нарушении природных ландшафтов и т.д. Утилизация отходов ГМК в промышленности строительных материалов решает не только экологические, но и экономические задачи, поскольку вторичное сырье для производства стеновой керамики в 2-3 раза дешевле, чем природное [2].

В последние годы проблеме вовлечения отходов ГМК в производство керамических строительных материалов уделяется повышенное внимание в нашей стране и за рубежом [2-18].

Так, китайскими исследователями для получения керамических материалов применялись хвосты обогащения железных руд [7, 8].

Т. Кавас использовал хвосты обогащения боратовой руды месторождения Кырка, Турция и красный шлам бокситового производства [9].

В.Д. Котляром с соавторами получены керамические камни высокой эффективности на основе карбонатных опок и отходов углеобогащения предприятий Ростовской области [10-12]. Микропористая структура опок, обладает высокой газопроницаемостью. Это способствует полному выгоранию угольной добавки. Кроме того, угольные шламы улучшают прессуемость пресс-порошков на основе опок. Получены пустотелые изделия марок М75-125 и теплопроводностью 0,2 Вт/(м·К).

Анализ химического и минерального составов хвостов обогащения флюоритовых руд различных месторождений показал перспективу их использования в качестве минерализаторов в керамической промышленности [13].

Р.Г. Еромасовым и Э.М. Никифоровой показано, что использование отходов обогащения молибденовых руд при получении керамической плитки обеспечивает повышение прочности при сжатии и изгибе (300 и 36 МПа) и снижение температуры обжига изделий до 1050 °С [14].

Для получения стеновой керамики авторами [15] предложено использовать хвосты извлечения кобальтового концентрата в количестве 10-30 %, добавляемые к глине. Получены изделия с прочностью при сжатии 48,6 МПа и водопоглощением 8,2 %.

В работах А.Ю. Столбоушкина с соавторами установлены закономерности процессов формирования матричной структуры и технологические режимы

получения стеновых керамических материалов на основе малопластичного неспекающегося техногенного сырья: хвостов мокрой магнитной сепарации железных руд, отходов обогащения углей, зол и золошлаковых отходов, различных глинистых пород Западной Сибири [2, 16-18]. Было установлено, что грануляция тонкодисперсного малопластичного техногенного или природного сырья с последующим нанесением на гранулы активно спекающейся глины и прессованием обеспечивает формирование упорядоченного пространственного каркаса в материале. Предложена схема формирования матричной структуры сырья, позволяющая увеличить количество неспекающегося малопластичного техногенного и природного сырья в шихте до 80 % [2].

Хвосты обогащения медно-никелевых руд, на 60 % состоящие из различных разновидностей серпентинов, также представляют собой ценное техногенное сырье для промышленности строительных и технических материалов. В частности, еще в 1966 году была обоснована возможность их применения в производстве кислотоупорных и износостойчивых керамических изделий [19]. Хвосты обогащения медно-никелевых руд могут быть использованы для получения различных строительных и технических материалов: диоксидовой, периклаз-монтчеллитовой, кислотоупорной керамики, микронаполнителей в бетоны, пигментов [20]. Еще одним перспективным направлением использования силикатной составляющей хвостов может быть получение соединений магния. Серпентины и серпентиниты в настоящее время рассматриваются как сырье для производства оксида и солей магния [21]. В хвостах текущего производства содержание оксида магния составляет 23-28 %, при этом до 80-90% MgO присутствует в составе серпентинов и может быть извлечено.

Целью настоящей работы было обоснование возможности получения керамических строительных материалов с повышенными физико-механическими показателями, высокой морозостойкостью и улучшенными декоративными характеристиками на основе хвостов обогащения медно-никелевых руд без использования первичного сырья – глин.

Материалы и методы исследований

В качестве сырьевых материалов были использованы хвосты обогащения медно-никелевых, апатит-нефелиновых и железных руд. Химический состав этих отходов представлен в таблице 1.

Образцы для исследований готовили следующим образом. Сырьевые компоненты измельчали до удельной поверхности 3000 см²/г. Смесь тщательно гомогенизировали, увлажняли до оптимальной влажности – 8 %. В качестве временной связки для придания прочности сырцу использовали сульфитно-спиртовую барду в количестве 0,5 мас. %. Гранулированные пресспорошки получали в смесителе-грануляторе ТЛ-020. Изделия формовали прессованием при удельном давлении 20-150 МПа.

После сушки при температуре 105 °С образцы обжигали при температурах 900, 950, 1000, 1050 и

1100 °С с изотермической выдержкой в течение 1 часа. Далее осуществляли снижение температуры до 500 °С со скоростью 2-3,5 °С/мин. Остывание проводили в печи в течение 8 часов.

Таблица 1

Химический состав отходов обогащения медно-никелевых (1), апатит-нефелиновых (2) и железных руд (3)

Компонент	Содержание, %		
	1	2	3
SiO ₂	50.7	42.6	67.5
Al ₂ O ₃	8.0	20.5	3.6
TiO ₂ +FeO+MnO	1.1	1.3	0.9
Fe ₂ O ₃	12.4	6.0	19.4
CaO+MgO	20.5	8.4	6.3
Na ₂ O+K ₂ O	4.8	14.2	1.7
P ₂ O ₅	-	5.9	0.1
Ni+Cu+Co	0.25	-	-
SO ₃	0.8	-	0.1
п.п.п.	1.6	1.1	0.4

Обожженные образцы испытывали на прочность при сжатии и изгибе. Также определяли среднюю плотность, огневую усадку, водопоглощение. Ряд образцов испытывали на морозостойкость. Все исследования проводили согласно требованиям ГОСТ 8462-85, 7025-91 и 27180-2001.

Результаты и их обсуждение

Ранее нами обоснована возможность получения строительных керамических материалов на основе представленного выше техногенного сырья методом полусухого прессования (компрессионного формования) и выбраны оптимальные составы керамических масс [22].

Были исследованы взаимосвязи состава сырья и температуры обжига с основными свойствами керамических материалов (прочностными характеристиками, водопоглощением и др.). Определены оптимальные параметры обжига. Изучено влияние температуры обжига шихты на физико-механические свойства получаемых керамических материалов. Оптимальные температуры обжига составляли 950-1050 °С, а интервал спекания – 70-100 °С. Повышение температуры обжига для ряда составов до 1050-1100 °С позволило получить керамику, сопоставимую по физико-механическим свойствам с фаянсом и полуфарфором.

Как известно, технология полусухого прессования (компрессионного формования) применяется для малопластичного камневидного сырья: аргиллитов, глинистых сланцев, опоковидных пород, сухарных глин, алевролитов и различных отходов промышленности [23]. Вопрос о влиянии давления прессования на свойства материалов является дискуссионным [23, 24].

В этой связи представляло интерес изучить зависимости параметров компрессионного формования на свойства получаемых керамических материалов. Для исследований использовали состав массы при следующем соотношении компонентов, %: хвосты обога-

щения медно-никелевых руд – 40, нефелиновые хвосты – 40, хвосты обогащения железных руд – 20.

Изменение прочности при сжатии и изгибе в зависимости от давления прессования полученных при различных температурах обжига керамических материалов представлено на рис. 1. Как видно, с увеличением давления прессования происходит существенный рост прочности при сжатии. Материал, полученный компрессионным формованием при 150 МПа и обожженный при температуре 900 °С, характеризуется такой же прочностью при сжатии, что и материал полученный формованием при 20 МПа и обожженный при температуре 1000 °С (рис. 1). Набора прочности при изгибе для материалов, полученных

обжигом при температуре 900 и 950 °С, не зафиксировано. Рост прочности при изгибе с увеличением давления прессования наблюдается только для материала, обожженного при температуре 1000 °С (рис. 1).

К недостаткам увеличения давления прессования можно отнести закономерный рост объемной плотности керамических материалов (рис. 2). Однако, на наш взгляд, данный недостаток вполне компенсируется как существенным набором прочности при сжатии, так и снижением огневой усадки (рис. 2). Незначительный рост величины усадки при давлениях прессования 150 МПа и температурах обжига 950 и 1000 °С, вероятно, связан с увеличением количества расплава в керамической массе.

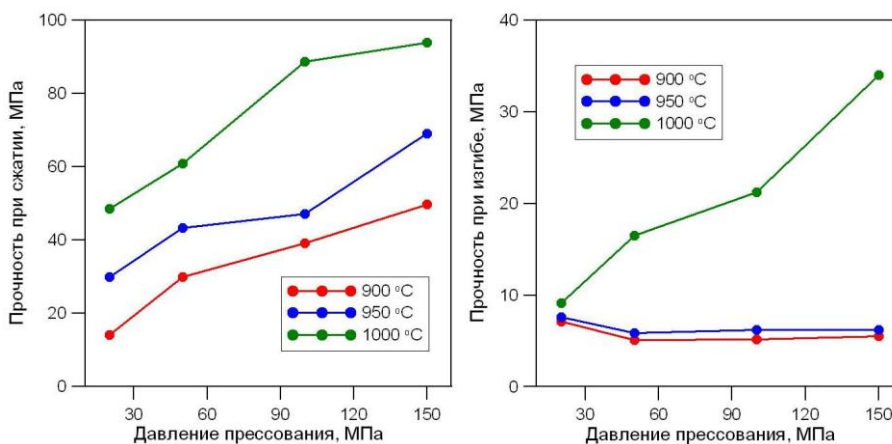


Рис. 1. Зависимости прочности при сжатии и изгибе керамических материалов от давления прессования при различных температурах обжига изделий.

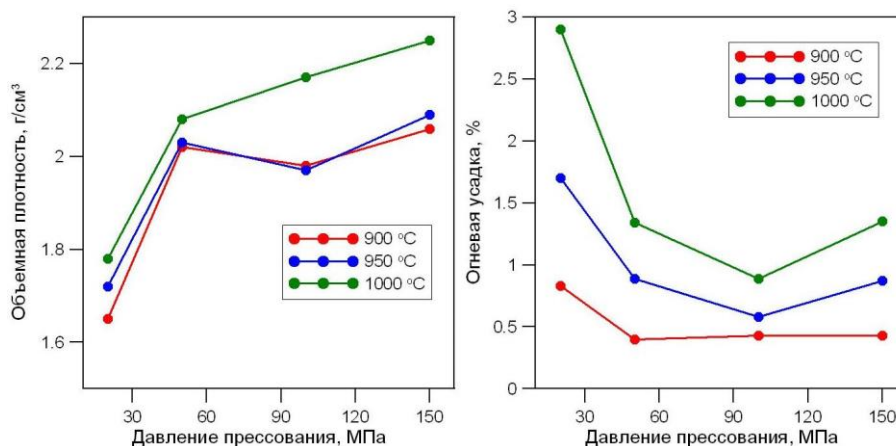


Рис. 2. Зависимости объемной плотности и огневой усадки керамических материалов от давления прессования при различных температурах обжига изделий.

Положительным моментом является также снижение водопоглощения материалов с увеличением давления прессования при всех температурах обжига (рис. 3).

Отметим, что физико-механические свойства материалов, полученных при повышенных давлениях прессования и обожженных при 1050 и 1100 °С, соответствуют высококачественной клинкерной керамике. Прочность при сжатии и изгибе материала, полученного формованием при 50 МПа и температуре обжига 1050 °С, составили 128,8 и 30,9 МПа соответственно, водопоглощение – 4,5 %. Материал, обожженный при

1100 °С, характеризовался прочностью при сжатии и изгибе 150,0 и 30,3 МПа, водопоглощением 0,25 %.

Как известно, изделия полусухого прессования в ряде случаев оказываются недостаточно морозостойкими: в процессе эксплуатации в кирпиче выкрашиваются углы и ребра, шелушится поверхность, появляются специфические трещины [25].

Особое значение при замораживании имеет тонкость черепка, т.е. наличие пустот. Миграция влаги из атмосферы в кирпичной кладке происходит в направлении теплового потока за счет капиллярного всасывания

вания [25]. В этом случае большое значение имеет плотность поверхностного слоя керамики.

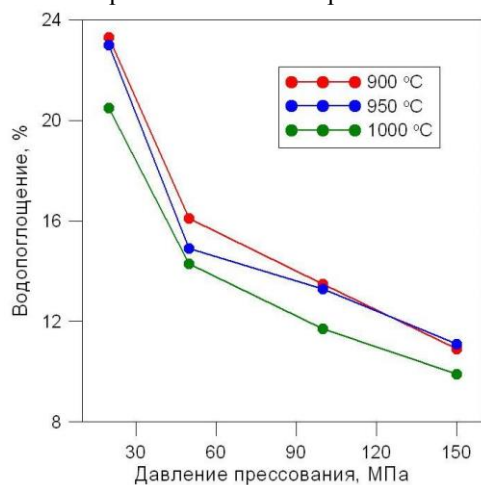


Рис. 3. Зависимости водопоглощения керамических материалов от давления прессования при различных температурах обжига изделий.

Одним из способов повышения плотности поверхности керамики является нанесение водонерастворимой пленки. В эксперименте использовали метод создания на поверхности кирпича тонкослойного покрытия из гидролизованных поверхностных Si-OH групп и замещения их катионами. Для получения катионообменной композиции суспензию из отходов обогащения медно-никелевых руд обрабатывали водным раствором – побочным продуктом солянокислотного разложения хвостов [26]. Затем отпрессованные при 20 МПа образцы керамики окунали в полученную суспензию, сушили и обжигали при температуре 950-1100 °C. Полученные таким образом керамические материалы были испытаны по стандартным методикам. По прочностным показателям данные образцы не уступают образцам без окунания, но значительно превосходят их значения по морозостойкости (40-50 циклов при температуре 950-1000 °C и до 100 циклов при 1050-1100 °C). Отметим также, что улучшаются декоративные характеристики изделий.

Вместе с тем, метод улучшения морозостойкости материалов повышением плотности поверхности керамики имеет недостаток, связанный с возможностью механических повреждений поверхностного слоя кирпича в период строительства и эксплуатации зданий и сооружений.

Другим перспективным направлением повышения морозостойкости является способ получения керамических материалов с использованием гранулированных пресс-порошков, предложенный А.Ю. Столбоушкиным [2]. Им было показано, что при обжиге керамических материалов на основе малопластичного техногенного и природного сырья происходит формирование в ядре пор с размерами 0,04-4,4 мкм и образование значительного количества замкнутых макропор по границам гранул [2].

Для формирования матричной структуры керамических материалов в качестве связующего (опудривающий слой) использовали глиноподобную часть шихты – хвосты обогащения медно-никелевых руд в

количестве 10-15 %. Соотношение гранул и связующего определяется распределением размеров и упаковкой зерен заполнителя. Из полученных пресс-порошков при формовочной влажности под давлением 20 МПа были отпрессованы образцы-цилиндры. Проведенные предварительные испытания образцов после обжига на прочность при сжатии и морозостойкость показали перспективность использования агрегации (гранулирования) пресс-порошков из техногенных отходов в технологии керамических строительных материалов. Морозостойкость таких материалов (более 50 циклов) превышает это значение для материалов, полученных традиционным способом. Кроме того, формирование матричной структуры керамического материала оказывает положительное влияние и на прочностные характеристики изделий. Происходит незначительное повышение прочности при сжатии – до 118 МПа при температуре обжига 1050 °C.

Выводы

1. Обоснована возможность получения высококачественных керамических строительных материалов полусухого прессования (компрессионного формования) на основе отходов обогащения медно-никелевых руд.

2. Показано, что увеличение давления прессования приводит к повышению физико-механических характеристик керамических материалов, снижению огневой усадки и водопоглощения.

3. Рассмотрены способы повышения морозостойкости керамических материалов:

- создание поверхностного уплотненного слоя;
- использование гранулированных пресс-порошков.

Получены керамические материалы полусухого прессования (компрессионного формования) с морозостойкостью 50 и более циклов.

Библиографический список

1. **Чантурия, В.А.** Ресурсосберегающие технологии переработки минерального сырья и охрана окружающей среды / В.А. Чантурия, Н.Н. Чаплыгин, В.Е. Вигдергауз // Горный журнал. 2007. – №2. – С. 91-96.
2. **Столбоушкин, А.Ю.** Стеновые керамические материалы матричной структуры на основе неспекающегося малопластичного техногенного и природного сырья. Дисс. докт. техн. наук. Новосибирск. 2014. 365 с.
3. **Raut, S.P.** Development of sustainable construction material using industrial and agricultural solid waste: A review of waste-create bricks / S.P. Raut, R.V. Ralegaonkar, S.A. Mandavgane // Construction and Building Materials. 2011. – V.25. – P. 4037-4042.
4. **Zhang, L.** Production of bricks from waste materials – A review / L. Zhang // Construction and Building Materials. 2013. – V.47. – P.643-655.
5. **Muñoz Velasco, P.** Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material – A review / P. Muñoz Velasco, M.P. Morales Ortíz, M.A. Mendivil Giry, L. Muñoz Velasco // Construction and Building Materials. 2014. – V.63. – P.97-107.

6. **Monteiro, S.N.** On the production of fired clay bricks from waste materials: A critical update / S.N. Monteiro, C.M. Fontes Vieira // *Construction and Building Materials*. 2014. – V.68. – P. 599-610.
7. **Chen, Y.** Preparation of eco-friendly construction bricks from hematite tailings / Y. Chen, Y. Zhang, T. Chen, Y. Zhao, S. Bao // *Construction and Building Materials*. 2011. – V.25. – P. 2107-2111.
8. **Yang, C.** Characteristics of the fired bricks with low-silicon iron tailings / C. Yang, C. Cui, J. Qin, X. Cui // *Construction and Building Materials*. 2014. – V.70. – P. 36-42.
9. **Kavas, T.** Use of boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick / T. Kavas // *Building and Environment*. 2006. – V.41. N12. – P.1779-1783.
10. **Котляр, В.Д.** Керамические камни компрессионного формования на основе опок и отходов обогащения / В.Д. Котляр, А.В. Устинов, В.Ю. Ковалев, Ю.В. Терехина, А.В. Котляр // *Строительные материалы*. 2013. – №4. – С.44-46.
11. Патент РФ № 2560014. Котляр В.Д., Землянская А.Г., Котляр А.В., Терехина Ю.В., Мирина В.А., Черенкова И.А. Керамическая масса // 2015. Бюл. №23.
12. Патент РФ № 2566156. Котляр В.Д., Землянская А.Г., Котляр А.В., Терехина Ю.В., Козлов А.В., Устинов А.В. Керамическая масса // 2015. Бюл. №29.
13. **Никифорова, Э.М.** Использование отходов обогащения флюоритовых руд в керамическом производстве / Э.М. Никифорова, Р.Г. Еромасов, О.А. Власов, М.Н. Васильева, Н.С. Симонова // *Обогащение руд*. 2014. – №4. – С.45-47.
14. Патент РФ № 2431625. Еромасов Р.Г., Никифорова Э.М. Способ изготовления облицовочной плитки // 2011. Бюл. №29.
15. Патент РФ №2250205. Кара-сал Б.К., Долотова Р.Г., Ондар Э.Э., Биче-оол Н.М. Керамическая масса для изготовления стеновых материалов // 2005. Бюл. №11.
16. **Столбоушкин, А.Ю.** Особенности поровой структуры стеновых керамических материалов на основе углеотходов / А.Ю. Столбоушкин, А.А. Иванов, С.В. Дружинин, В.Н. Зоря, В.И. Злобин // *Строительные материалы*. 2014. – №4. – С. 46-51.
17. **Иванов, А.И.** Принципы создания оптимальной структуры керамического кирпича полусухого прессования / А.И. Иванов, А.Ю. Столбоушкин, Г.И. Стороженко // *Строительные материалы*. 2015. – №4. – С. 65-69.
18. **Фомина, О.А.** Формирование рациональной поровой структуры стеновой керамики из шламистых железорудных отходов / О.А. Фомина, А.Ю. Столбоушкин // *Строительные материалы*. 2015. – №12. – С. 14-19.
19. **Глодин, Ю.Н.** Отходы (хвосты) флотации медно-никелевых руд как сырьевой материал для производства кислотоупорных и износостойчивых керамических изделий / Ю.Н. Глодин // *Труды НИИ Стройкерамики*. 1966. Вып.26. С. 37-59.
20. **Макаров, В.Н.** Изменение технологических свойств слоистых силикатов в составе горнопромышленных отходов в процессе хранения / В.Н. Макаров, А.М. Калинин, С.В. Бастрыгина, Т.А. Трофименко // *Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности*. СПб: БГТУ. 2000. С. 368-370.
21. **Скородумов, В.А.** Состояние и тенденции развития российской и зарубежной магнезиевой промышленности / В.А. Скородумов, Т.И. Никитина // *Цветная металлургия*. 2008. – №8. – С.3-11.
22. **Суворова, О.В.** Обоснование получения керамических строительных материалов из отходов горнопромышленного комплекса / О.В. Суворова, Р.Г. Мелконян, В.А. Бокарева, Д.В. Макаров, А.Т. Беляевский, В.Е. Плетнева // *Техника и технология силикатов*. 2012. – №2. – С.19-25.
23. **Котляр, В.Д.** Методика испытания камневидного сырья для производства стеновых керамических изделий компрессионного формования (в порядке обсуждения) / В.Д. Котляр, Ю.В. Терехина, А.В. Котляр // *Строительные материалы*. 2014. – №4. – С.24-27.
24. **Бадашкева, Е.М.** Гиперпрессованные керамические материалы / Е.М. Бадашкева, Н.В. Архинчева, Е.Г. Щукина // *Строительные материалы*. 2005. – №2. – С.61-63.
25. **Яценко, Н.Д.** Уплотнение поверхности кирпича путем катионной обработки / Н.Д. Яценко, Э.О. Ратькова, В.В. Семченко, Н.А. Стребкова // *Строительные материалы*. 2010. – №11. – С.52-53.
26. **Vajurova, Ju.** The possibility of complex processing of copper-nickel concentration tailings / Ju. Vajurova, A. Svetlov, O. Suvorova, V. Kumárova, D. Makarov, V. Masloboev // *Proceedings of the XVI Balkan Mineral Processing Congress, Belgrade, Serbia, June 17-19, 2015*. – V.2. – P.891-893.

CERAMIC CONSTRUCTION MATERIALS ON A BASIS OF WASHERY REFUSES OF COPPER-NICKEL ORES

O.V. Suvorova, V.A. Kumárova, D.V. Makarov, V.A. Masloboev

The work demonstrates the possibility to produce ceramic building materials through semi-dry pressing (compression molding) basing on copper-nickel ore tailings. The produced ceramic materials show increased physic-mechanical characteristics, low thermal conductivity and high frost resistance as well as better outlook. It is shown that the increase of pressing pressure results in better physic-mechanical characteristics of the materials and in reduction of heat setting and water adsorption. The ceramic materials of semidry pressing (compression molding) with frost resistance equal to 50 or more cycles are produced.

Keywords: ceramic building materials, copper-nickel ore tailings, semi-dry pressing, compression molding, compressive and bending strength, frost resistance.