

СЕКЦИЯ 15
КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ
МЕДНО-ЦИНКОВОЙ РУДЫ**

О.В. Казьмина, А.П. Семке, А.Ю. Мисковец

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Развитие горнодобывающей промышленности приводит к значительному накоплению различных отходов, складываемых в отвалах, хвостохранилищах и шлакоаккумуляторах. Особенно актуальны вопросы утилизации многотоннажных промышленных отходов, которые представляют серьезную опасность в экологическом плане. Например, масса хвостов переработки при производстве 1 т меди достигает 5-6 т, а при производстве никеля из окисленных руд почти 100 т. В настоящее время ежегодный выход металлургических шлаков в мире составляет сотни миллионов тонн, общемировая добыча горнорудного сырья и топлива значительно превысила 150 млрд. тонн в год. Загрязнение окружающей среды техногенными отходами - одна из важнейших проблем современного мира [1-4].

В мире активно занимаются исследованиями использования шлаков и хвостов переработки в производстве различных материалов [5]. Основными направлениями утилизации являются следующие: вторичная переработка отходов; использование в качестве компонента шихт для производства строительных материалов, в дорожном строительстве; в сельском хозяйстве в производстве минеральных удобрений. Перспективны технологии получения на основе отходов обогащения теплоизоляционных материалов, применение которых позволяет решать проблемы энергосбережения. К эффективным теплоизоляторам, которые являются экологически безопасными и долговечными, относятся пеностекляные материалы. Вопросы разработки технологии и расширения сырьевой базы для их производства остаются актуальными, что подтверждается многочисленными работами, проводимыми учеными различных стран [6-10]. Использование хвостов обогащения в качестве исходного сырья рассматривается как самый перспективный метод снижения издержек производства. Исследования получения теплоизоляционных материалов на основе отходов являются одним из интенсивно развивающихся направлений.

Цель работы – исследовать получение на основе хвостов обогащения медно-цинковой руды гранулированного пористого стеклокристаллического материала теплоизоляционного назначения по низкотемпературной технологии.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: исследование пригодности хвостов обогащения медно-цинковой руды в качестве основного компонента шихты для низкотемпературного (при температурах ниже 950 °С) синтеза фритты; разработка состава пенообразующей смеси на основе синтезированной фритты; определение оптимальных параметров температурного режима вспенивания; исследование основных свойств гранулированного пористого стеклокристаллического материала.

Объектом исследования выбран побочный продукт горного производства, получаемый при обогащении бедных сульфидных медных руд Жезказганского месторождения (Казахстан). По внешнему виду отходы представляют собой мелкозернистую пробу светло-бежевого цвета. По химическому составу отходы отличаются от кондиционных кварцевых песков, используемых в стекловарении, пониженным содержанием SiO₂ и повышенным содержанием Al₂O₃, Fe₂O₃, а также оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Согласно результатам рентгенофлуоресцентного анализа отходы не соответствуют марке песка ПС-250 (ГОСТ 22551-77), который используют для производства пеностекла, консервной тары и бутылок из полубелого стекла, изоляторов, труб, аккумуляторных банок (табл. 1). Минералогический состав отхода представлен двумя минералами кварцем и альбитом. По результатам количественного рентгеноструктурного анализа, содержание кварца и альбита составляет 60 и 40 % соответственно. По гранулометрическому составу отход относится к тонкодисперсным материалам, на 90 % представлен частицами с размером менее 55 мкм, при этом 50 % зерен имеют размер менее 10 мкм.

Таблица 1

Химический состав отходов и кварцевого песка марки ПС-250

Сырье	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃
Кварцевый песок (ПС-250)	>	<	<	–	–	–	–	–	–	–
Средний состав	68,38	17,04	3,81	3,02	1,79	3,49	1,65	0,14	0,50	0,18

При выборе химического состава стекла для получения низкотемпературной фритты учитывались следующие факторы: достаточное количество стеклообразователей (60 – 75 мас. %) и оксидов щелочных металлов (13 – 22 мас. %) в составе; количество расплава, образующегося при температуре до 900 °С, должно составлять более 70 %; содержание активного окисляющего компонента SO₃, необходимого для протекания реакций вспенивания, не менее 0,15 % [11]. Установлено, что шихта, отвечающая требованиям, состоит на 80 % из отхода и на 20

% из кальцинированной соды. Данный состав шихты обеспечивает следующий состав фритты, мас. %: SiO_2 – 60,88; Na_2O – 16,23; Al_2O_3 – 15,21; Fe_2O_3 – 3,40; CaO – 2,69; MgO – 1,59. При этом состав шихты обеспечивает необходимое количество расплава при температурах и отвечает требованиям по вязкости расплава, значение которой находится в пределах 10^5 - 10^7 Па·с при температурах вспенивания 800 – 900 °С.

Разработанная технология получения пористого стеклокристаллического материала состоит из двух этапов [12]. На первом этапе синтезируется фритта путем термообработки исходной шихты на основе отхода. На втором – фритта измельчается с добавлением газообразователя, смесь гранулируется и вспенивается до готового продукта. Результаты ДТА показали, что при нагреве шихты выбранного состава до 1000 °С наблюдаются эндоэффекты, отвечающие удалению гигроскопической воды (100 °С), плавлению эвтектик и двойных солей (768 и 877 °С). Незначительный эндотермический эффект при 575 °С соответствует полиморфному превращению кварца. Основные потери массы приходятся на температурный интервал 500 – 750 °С, соответствующий реакциям силикатообразования. При температуре 800 °С термогравиметрическая кривая выходит на горизонталь, что указывает на полное связывание карбоната натрия и завершение реакций силикатообразования. Появление расплава при температуре 768 °С ускоряет процесс образования силикатов. Термообработка исследуемой шихты при температурах до 900 °С обеспечит полное завершение процессов силикатообразования, что является необходимым условием для стеклообразования. Для подтверждения количественный рентгенофазовый анализ фритты, полученной при температурах 800, 850, 900 °С. Согласно полученным результатам на всех рентгенограммах наблюдается гало характерное для аморфной фазы, что указывает на присутствие стеклофазы, и максимумы отражения, отвечающие за кристаллическую фазу. Установлено, что синтезированный продукт состоит из аморфной фазы и кристаллической фазы представленной остаточным кварцем ($d=3,342$ нм; $2\Theta = 26,7^\circ$) и альбитом ($d=3,18$ нм; $2\Theta = 28,0^\circ$). Увеличение температуры обработки шихты с 800 до 900 °С приводит к увеличению количества стеклофазы с 75 до 85 %.

Температура синтеза фритты влияет на количество образующейся стеклофазы в материале. При увеличении температуры синтеза фритты с 800 до 1000 °С количество стеклофазы увеличивается с 75 до 83 %. Кристаллическая фаза фритты представлена остаточным кварцем и альбитом. Общее количество кристаллической фазы снижается в готовом материале с 18 до 10 % в зависимости от температуры вспенивания и выдержке при данной температуре.

Свойства готового материала, полученного при оптимальной температуре синтеза фритты 900 °С, зависят от режима вспенивания. С увеличением температуры вспенивания с 800 до 900 °С прочность и средняя плотность гранулированного материала уменьшаются в среднем в два раза. Для всех образцов характерно низкое водопоглощение менее 1 %. Оптимальным для получения пористого материала с улучшенными свойствами и качественной макроструктурой является температура вспенивания 850 °С с выдержкой 10 минут.

Синтезированный пористый стеклокерамический материал отличается относительно высокой прочностью, низким водопоглощением и низким коэффициентом теплопроводности, что позволяет расширить области применения. Материал с плотностью до 300 кг / см³ рекомендуется в качестве теплоизоляционного для промышленного и строительного сектора. При плотности выше 300 кг / см³ и прочности от 2,5 МПа назначение материала теплоизоляционно-конструкционное. Полученный на основе отходов искусственный гранулированный материал удовлетворяет основным требованиям, предъявляемым к эффективным пористым заполнителям. Технология получения пористого стеклокристаллического материала из отходов по способу низкотемпературного синтеза фритты является ресурсосберегающим и энергоэффективным решением.

Литература

1. Abd Rashid, R.Z., Mohd Salleh, H., Ani M.H., Yunus, N.A., Akiyama T., Purwanto H. Reduction of low grade iron ore pellet using palm kernel shell // *Renewable Energy*. – 2014. – № 63. – P. 617 – 623.
2. Adiansyah J.S., Rosano M., Vink S., Keir G. A framework for a sustainable approach to mine tailings management: Disposal strategies // *Journal of Cleaner Production*. – 2015. – № 108. – P. 1050 – 1062.
3. Alani A., MacMullen J., Telik O., Zhang Z.Y. Investigation into the thermal performance of recycled glass screed for construction purposes // *Construction and Building Materials*. – 2012. – № 29. – P. 527 – 532.
4. Ali M.M., Agarwal S.K., Pahuja A. Potentials of copper slag utilisation in the manufacture of ordinary Portland cement // *Advances in Cement Research*. – 2013. – № 25. – P. 208 – 216.
5. Mueller A., Schnell, A., Ruebner K. The manufacture of lightweight aggregates from recycled masonry rubble. // *Construction and Building Materials*. – 2015. – № 98. – P. 376 – 387.
6. Drobíková K., Plachá D., Motykaa O., Gabor R., Mamulová Kutlákova K., Vallová S., Seidlerová J. Recycling of blast furnace sludge by briquetting with starch binder: Waste gas from thermal treatment utilizable as a fuel // *Waste Management*. – 2016. – № 48. – P. 471 – 477.
7. Edwards K.L., Axinte E., Tabacaru L.L. A critical study of the emergence of glass and glassy metals as «green» materials. // *Materials Design*. – 2013. – № 50. – P. 712 – 723.
8. Franks D.M., Boger D.V., Cote C.M., Mulligan, D.R. Sustainable development principles for the disposal of mining and mineral processing wastes // *Resources Policy*. – 2011. – № 36. – P. 114 – 122.
9. Piatak N.M., Parsons M.B., Seal R.R. Characteristics and environmental aspects of slag: A review // *Applied Geochemistry*. – 2015. – № 57. – P. 236 – 266.
10. Wang X., Jin Y., Wang Z., Nie Y., Huang Q., Wang Q. Development of lightweight aggregate from dry sewage sludge and coal ash // *Waste Management*. – 2009. – № 29. – P. 1330 – 1335.
11. Казьмина О.В., Верещагин В.И. Физико-химическое моделирование пеностеклокристаллических материалов // *Физика и химия стекла*. – С-Петербург, 2015. – № 41. – С. 122 – 126.
12. Казьмина О. В., Верещагин В. И., Семухин Б. С., Абияка А. Н. Низкотемпературный синтез стеклогранулята из шихт на основе кремнеземсодержащих компонентов для получения пеноматериалов // *Стекло и керамика*. – Москва, 2009. – № 10. – С. 5-8.