

Болтенкова О. Е., аспирант

Белгородский государственный национальный исследовательский университет

СИНТЕЗ ГРУНТОВОГО КОМПОЗИТА ИЗ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ РЕГИОНА КМА

st.dom31@yandex.ru

Представленные исследования отражают положительную тенденцию в горной науке и практике относительно актуальной проблемы утилизации (использования) и сокращения объемов техногенных скоплений отходов горных производств, в частности хвостов обогатительных фабрик. Вопросы механической и химической активации минерального комплекса при добыче и обогащении рудного сырья являются существенно актуальными в аспекте комплексного использования минерального сырья.

Показаны предпосылки и проведенные на их основе исследования синтеза грунтового композита из хвостов обогащения железистых кварцитов КМА путем их химической активации раствором соляной кислоты и последующей нейтрализации среды раствором гидрата окиси натрия до $R_n = 7$. Синтез гетерогенного грунтового композита из отходов обогащения железных руд производится в две стадии. Удельная поверхность композита увеличивается с $1 \text{ м}^2/\text{грамм}$ до $45 \text{ м}^2/\text{грамм}$, резко уменьшается коэффициент фильтрации за счет осаждения наноразмерного гидрата оксида железа на кварцевой составляющей грунта. Для изучения морфологии поверхности отходов обогащения использовался сканирующий электронный микроскоп и микроанализатор. Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ на газоадсорбционном анализаторе, что позволило получить объективные характеристики композита по общепринятым в материаловедении методам. Синтезированный из хвостов обогащения железистых кварцитов грунтовой композит обладает адсорбционными свойствами, низкой проницаемостью при фильтрации воды, имеет малый размер пор, (до наноразмерных) и высокую удельную поверхность, что обеспечивает структурные связи композита. В целом разработан метод, позволяющий в целях получения грунтовых композитов использовать различные сочетания кислотных и щелочных реагентов на первой и второй стадиях синтеза. Грунтовой композит обладает пигментными свойствами. Композит может быть использован в качестве противofильтрационных элементов, адсорбентов, теплоизоляции и других целей. Технология его производства достаточно проста и экологически безопасна, образующиеся побочные продукты синтеза – хлориды солей относятся к малоопасным для окружающей среды. При использовании в качестве щелочного компонента гидрата оксида калия в качестве побочного продукта образуется водный раствор хлорида калия, который используется в сельском хозяйстве в качестве удобрения, за счет чего достигается практически безотходный цикл производства грунтового композита.

Ключевые слова: железистые кварциты, отходы обогащения, техногенные скопления – хвостохранилища, утилизация, синтез грунтового композита, технология, наноразмерная пористость, прочность, адсорбционные и противofильтрационные свойства, применение.

Исследованиям состава и свойств отходов обогащения (хвостов) железистых кварцитов посвящено большое число работ и значительный объем выполненных инженерно-геологических изысканий. В целом имеющиеся данные находятся в удовлетворительном согласии: отложения отходов обогащения классифицируются как среднесжимаемые под нагрузкой техногенные грунты песчано-пылеватого гранулометрического состава с плотностью минеральной фракции $2,8\text{--}3,1 \text{ т/м}^3$, скелета грунта $1,6\text{--}1,8 \text{ т/м}^3$. В хвостохранилищах Лебединского, Стойленского и Михайловского ГОКов к настоящему времени накоплено свыше миллиарда тонн отходов обогащения, утилизация (использование) которых является актуальной эколого-социальной и хозяйственно-экономической проблемой [1, 2].

Скопления отходов обогащения железистых кварцитов КМА представляют собой дисперсную смесь оксидов кремния и оксидов железа, при этом последние представлены в основном гематитом и магнетитом. Компоненты отходов обогащения существенно контрастны по химическим свойствам – практически инертные оксиды кремния и относительно неустойчивые оксиды железа. При этом железосодержащие минералы отличаются большей реакционной способностью, что непосредственно подтверждается наличием значительного объема окисленных некондиционных железистых кварцитов в месторождениях КМА.

Вопросы использования отходов обогащения рассматривались в различных аспектах: производство строительных материалов [3], добавок в бетон [4], закладочных смесей, произ-

водство портландцемента [5, 6] и др. Частичная активация железосодержащего комплекса отходов обогащения железистых кварцитов раствором соляной кислоты производится в соответствии с А.С.№ 1357599 [7]. Процессы взаимодействия железных руд с неорганическими кислотами рассмотрены в работе [8]. Анализ информации по рассматриваемому вопросу показывает существенную новизну в аспекте проведения двухстадийного синтеза грунтового композита. В имеющихся источниках рассматриваются вопросы взаимодействия железосодержащих минералов с неорганическими кислотами, что является первой стадией процесса синтеза. На второй стадии синтеза выполняется перевод хлорида железа в нерастворимую гидратную форму, за счет чего происходит образование грунтового композита, в котором оксиды железа переведены в гидрат окиси железа при сохранении продуктов реакции и нерастворимого в кислоте остатка в одном объеме.

Для исследования возможных направлений хозяйственного использования отходов обогащения железистых кварцитов в 2011 г. на пляже головной плотины хвостохранилища Лебединского ГОКа отобрана проба хвостов весом 10 кг, влажностью 8 %, плотностью минеральной фракции грунта $2,8 \text{ т/м}^3$, со средним диаметром частиц грунта 0,15 мм. Синтез грунтового композита осуществлен путем химической активации железосодержащего комплекса отходов обогащения раствором соляной кислоты, что позволило перевести железосодержащие минералы в растворенную форму. Соляная кислота выбрана в связи с тем, что хлориды железа имеют максимальную растворимость в воде и не контрастны по отношению к геохимическому

фону, ПДК по хлор-иону – 350 мг/л, класс опасности хлоридов – IV, т. е. наименьший (для нитрат-иона установлен III класс опасности, нитрит-иона – II класс опасности).

Активацию железосодержащего комплекса отходов обогащения проводили при стехиометрическом содержании оксидов железа и соляной кислоты по формальному химическому расчету, в водной среде при нагревании смеси отходов и технической соляной кислоты до температуры 80–90 °С. Раствор технической соляной кислоты содержит 65 % воды, в связи с чем дополнительно вода не использовалась. Первая стадия активации железосодержащего комплекса протекает в течение 60–90 мин. Непрореагировавший силикатный остаток изучали методом *сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)* на установке QUANTA с микроанализатором. На снимке (рис. 1) отчетливо видны полости, образовавшиеся при растворении мелкокрапленых железосодержащих минералов, что является признаком полного завершения реакции. На второй стадии синтеза проведена нейтрализация образовавшейся бинарной смеси хлоридов железа и силикатной части отходов посредством внесения щелочного компонента, в качестве которого использован раствор гидрата окиси натрия. Нейтрализацию проводили до реакции среды $\text{pH} = 7$; контроль осуществляли по индикаторной бумаге. При нейтрализации гидрат оксида железа интенсивно осаждался на силикатном «скелете» отходов (рис. 2). Отдельно выполнен эксперимент по нейтрализации до $\text{pH} = 7$ жидкой компоненты смеси; при этом выявлено образование наноразмерного гидрата оксида железа (рис. 3).

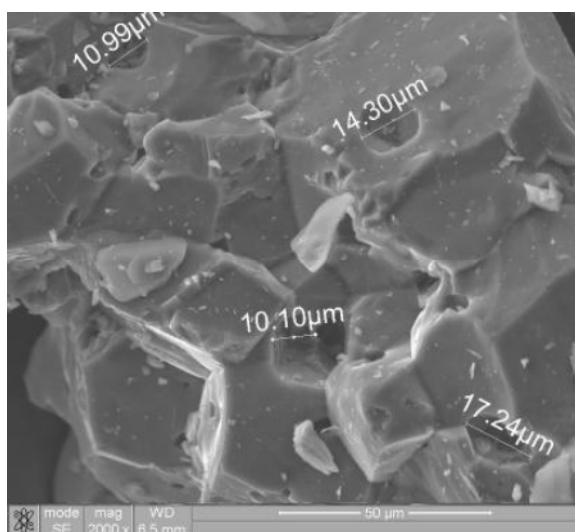


Рис. 1. Микростроение активированного фрагмента отходов обогащения.
Увеличение 2000

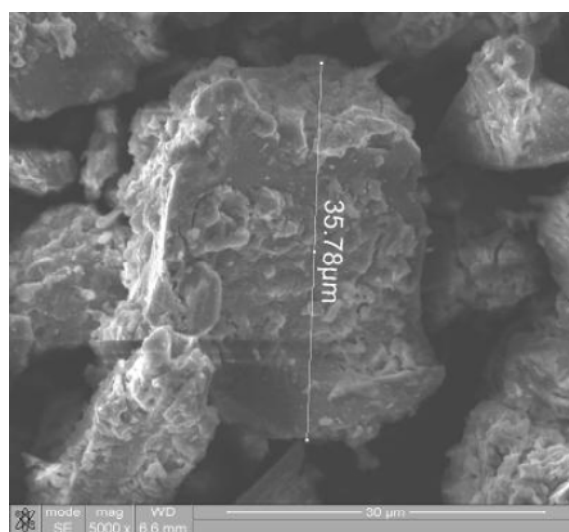


Рис. 2. Микростроение фрагмента отходов после нейтрализации.
Увеличение 5000

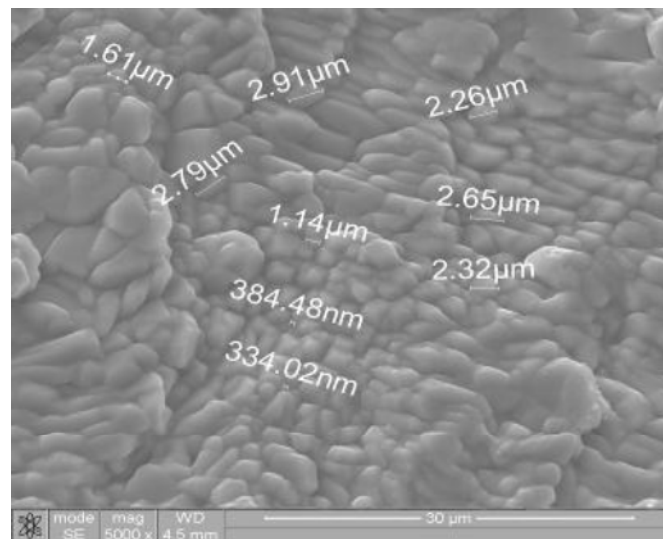


Рис.3. Гидрат оксида железа
Увеличение 5000

Методика синтеза грунтового композита является аналогом природного процесса оже-лезнения при изменении pH в условиях формирования гидратных железных руд. Результаты микроанализа состава композита подтвердили предположения о его двухкомпонентной модели (рис. 4): в грунтовом композите установлено преобладающее содержание оксидов железа и кремния, а также остаточных хлоридов как есте-

ственного компонента реакции нейтрализации. При использовании в качестве щелочного компонента гидрата оксида калия в качестве побочного продукта образуется водный раствор хлорида калия, который используется в сельском хозяйстве в качестве удобрения, за счет чего достигается практически безотходный цикл производства грунтового композита.

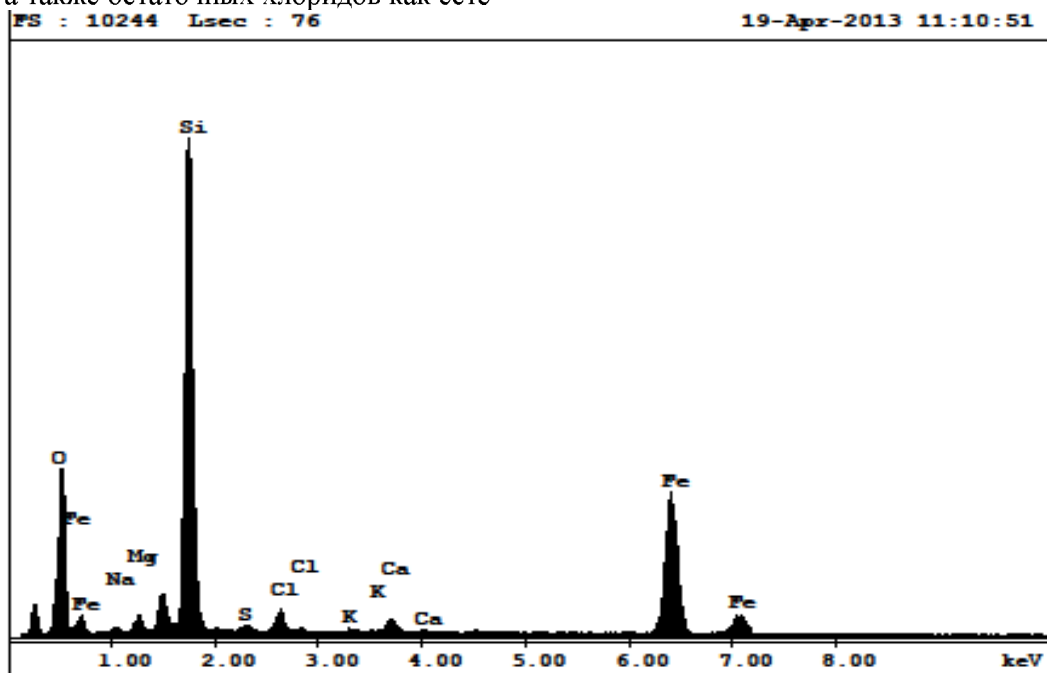


Рис. 4. Данные микроанализа грунтового композита.

Свойства композита изучены на современной аппаратуре. Удельная поверхность контрольных и обработанных образцов определена на газоадсорбционном анализаторе TriStarII 3020, испытания на проницаемость и прочность – по стандартным методикам. Удельную поверхность определяли по низкотемпературной

адсорбции азота (методом БЭТ). Основным результатом синтеза грунтового композита является существенное изменение свойств исходного материала, в частности, резко возрастает удельная поверхность, уменьшается коэффициент фильтрации, в композите возникают структурные связи (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительные характеристики отходов (хвостов) обогащения железистых кварцитов и синтезированного грунтового композита

Образец	Показатель			
	Удельная поверхность, м ² /грамм	Средний диаметр пор, ангстрем	Кэфф-т фильтрации м/сутки	Прочность МПа
Контрольный	0,9	103,0	1,0	отсутствует
Грунтовый композит	45,8	36,2	0,0008	0,05

По результатам исследований пористости, синтезированный грунтовый композит характеризуется средним диаметром пор около 37 Å, что соизмеримо с ионными радиусами металлов; обладает существенными адсорбционными свойствами, а также имеет достаточно низкую проницаемость при фильтрации воды. Следует отметить, что большинство пигментов имеют удельную поверхность в диапазоне 20–50 м²/г; по этому параметру композит в определенной степени является аналогом природной охры. Совокупность установленных полезных свойств позволяет прогнозировать достаточно широкое применение композита для устройства противofильтрационных элементов, в качестве адсорбентов, пигментов, теплоизоляции и других целей. Способ синтеза грунтового композита защищен патентом РФ № 2535852 [9]. *Технология производства достаточно проста и экологически безопасна, образующиеся побочные продукты синтеза – хлориды солей относятся к малоопасным для окружающей среды.* При использовании в качестве щелочного компонента гидрата оксида калия побочным продуктом синтеза является хлорид калия, который применяется в качестве минерального удобрения, за счет чего достигается практически полная безотходность процесса синтеза. *В целом разработан метод, позволяющий в целях получения грунтовых композитов использовать различные сочетания кислотных и щелочных реагентов на первой и второй стадиях синтеза.*

Исследования микростроения и удельной поверхности композита проведены на современной уникальной аппаратуре, за что авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКП БелГУ.

Выводы

1. Представленный двухстадийный синтез грунтового композита из отходов обогащения железистых кварцитов КМА обеспечивает получение принципиально нового материала, имеющего полезные свойства, в частности, высокую удельную поверхность, практически наноразмерные поры и малую водопроницаемость.

2. Технология синтеза композита не требует сложной аппаратуры и может быть достаточно легко реализована в практике.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Трофимов В. Т., Королев В. А., Вознесенский Е. А., Голодковская Г. А., Васильчук Ю. К., Зиангиров Р. С. Грунтоведение. 6-е изд. М.: Изд. МГУ, 2005. 1024 с.
2. Сергеев С. В., Сеница И. В., Бурлуцкая И. П. Геоэкологическая оценка функционирования хранилищ отходов обогащения железных руд // Проблемы региональной экологии. 2007. № 6. С. 52–56.
3. Лесовик Р. В., Алфимова Н. И., Ковтун М. Н., Ластовецкий А. Н. О возможности использования техногенных песков в качестве сырья для производства строительных материалов* // Региональная архитектура и строительство. 2008. №2. С 10–15.
4. Лесовик Р. В., Агеева М. С., Чернышева Н. В. Активация мелкозернистого бетона на железосодержащих техногенных песках магнитным полем // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. № 1. С. 24–28.
5. Зимин Ю. И., Лейзерович С. Г. Промышленный закладочный комплекс технологическая основа безотходного производства железорудного концентрата // Горный журнал. 2013. № 4. С. 49–54.
6. Рахимбаев Ш. М., Яшуркаева Л. И., Мосьпан В. И. Отходы обогащения железных руд КМА - сырье для производства цемента. Белгород: БГТУ. 2012.
7. А.С.№ 1357599, Е 21 F 5/06. Способ закрепления поверхности хранилищ отходов обогащения железных руд./ Е.В.Лычагин, В.Г. Мельник, рег.31.марта 1986 г.
8. Стась Н.Ф. Изучение взаимодействия железных руд с кислотами./Фундаментальные исследования, №1 ч.2, 2013 г, с. 422- 427.
9. Пат № 2535852 МПК E21F 5/06.Способ получения гетерогенного грунтового композита из отходов обогащения железных руд. /Сергеев С.В, Болтенкова О.Е, Добрынин В.Е, рег.17 октября 2014г.

Boltenkova O.E.**THE SYNTHESIS OF THE COMPOSITE SOIL FROM TAILINGS
FERRUGINOUS QUARTZITES OF THE REGION KMA**

The reported study reflects the positive trend in mining science and practice of TEC with respect to the actual problem of utilization (use) and reduction of volumes of technogenic dumps of mining production, particularly of tailings from processing plants. The problems of mechanical and chemical activation of mineral complex for extraction and enrichment of ore are significantly relevant in the aspect of comprehensive utilization of mineral raw materials.

Shows the background and conducted on the basis of their studies of the synthesis of clay composites of tailings ferruginous quartzite KMA by chemical activation with hydrochloric acid and subsequent neutralization of the medium with a solution of hydrate of sodium oxide to PH = 7. Synthesis of heterogenic soil composite from wastes of iron ores enrichment is performed in two stages. The specific surface area of the composite is increased from 1 m²/gram to 45 m²/gram, substantially decreasing the filtration rate through the deposition of nanoscale hydrated iron oxide on the quartz component of the soil. To study the morphology of the surface of waste concentration was used scanning electron microscope and microanalyser. The specific surface area of samples was determined by BET on hatadaridro analyzer , which allowed us to obtain good objective characteristics of a composite according to generally accepted methods in materials science. Synthesized from tailings ferruginous quartzite clay composite having adsorption properties, low permeability during the filtration process, has small pore size(down to nanoscale) and high specific surface area that provides the structural connection of the composite. In General, the proposed method allows to obtain composites of soil to use different combinations of acid and alkaline reagents on the first and second stages of the synthesis. The clay composite having pigment properties. The composite can be used as sealing elements, adsorbents, insulation and other purposes. Its production process is quite simple and environmentally friendly, produced byproducts of the synthesis of the chloride salts are low hazard for the environment. When used as the alkaline component of the hydrate of oxide of potassium as a by-product is formed an aqueous solution of potassium chloride , which is used in agriculture as fertilizer, thereby achieving a virtually waste-free production cycle of a clay composite.

Key words: *ferruginous quartzites, tailings, man-made accumulations of tailings, recycling, synthesis of soil composite technology, nano-porosity, strength, and membrane adsorption properties, application.*

Болтенкова Оксана Евгеньевна, аспирант.

Белгородский государственный национальный исследовательский университет

Адрес: Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы 85.

E-mail: st.dom31@yandex.ru