

**РАЗРАБОТКА ЭНЕРГО - И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ
ПИГМЕНТОВ-НАПОЛНИТЕЛЕЙ ИЗ ХВОСТОВ
ОБОГАЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ**

taga307@yandex.ru

**Тарасова Г.И., канд. хим. наук, проф.,
Свергузова С.В., д-р техн. наук, проф.,
Севостьянов В.С., д-р техн. наук, проф.,
Уральский В.И., канд. техн. наук, проф.,
Старостина И.В., канд. техн. наук, доц.**

*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Аннотация. Исследованы физико-химические и механические свойства хвостов обогащения железистых кварцитов (ХОЖК) «сухих пляжей» Стойленского и Лебединского ГОКов, позволившие классифицировать их как высокодисперсные ожелезненные кварцсодержащие породы. Путем термолиза ХОЖК получены железооксидные пигменты-наполнители различной цветовой гаммы, которые могут использоваться взамен традиционных железооксидных пигментов в силикатных красках, при объемном окрашивании тротуарной плитки по технологии «Бессер», окрашенных стеновых блоков, цветного силикатного кирпича, лакокрасочных материалов (ЛКМ) и др.

Ключевые слова: хвосты обогащения железистых кварцитов (ХОЖК), термообработка, железосодержащие пигменты - наполнители, лакокрасочные материалы

Экологически безопасное управление отходами производства и потребления является актуальной и требующей эффективного решения задачей.

Использование отходов в качестве вторичных материальных ресурсов решает ряд важных хозяйственных задач, таких как экономия основного сырья, предотвращение загрязнения водоемов, почвы и воздушного бассейна, увеличение объемов производства и выпуска новых товаров народного потребления, увеличение социального эффекта.

Проблема комплексного использования сырья имеет большое значение, как с экологической, так и с экономической точек зрения. Во многих отраслях промышленности до 60 -70 % себестоимости продукции приходится на долю сырья, рациональное использование которого и вовлечение в производство вторичных ресурсов является важнейшей народнохозяйственной задачей и возведено в ранг государственной политики. Класс промышленных отходов велик и разнообразен, утилизация их приведет к получению широкого ассортимента целевых продуктов и сохранению природных ресурсов. Например, строительная индустрия и промышленность строительных материалов ежегодно добывают и потребляют около 3,5 млрд т нерудного сырья, большая часть которого может быть заменена промышленными отходами.

Исходя из анализа литературных источников, можно выделить наиболее фундаментальную классификацию по характеру превращений в веществе, обеспечивающих переработку отходов.

По этому признаку все процессы переработки и обезвреживания отходов можно разделить на физические, химические, физико-химические, биохимические и комбинированные.

В физических процессах изменяются лишь форма, размеры, агрегатное состояние и некоторые другие свойства отходов при сохранении их качественного химического состава. Такие процессы доминируют при дроблении, измельчении вскрышных пород, хвостов обогащения, шлаков, строительных отходов, а также процессах сушки и испарения.

Химические процессы изменяют физические свойства исходного сырья и его качественный химический состав. Взаимодействие веществ в них осуществляются в стехиометрических соотношениях по уравнениям протекающих реакций.

Среди химических процессов необходимо выделить термические способы, предусматривающие тепловое воздействие на отходы, которое приводит к изменению их первоначального состава. Виды термического воздействия могут быть разными: сжигание, пиролиз, термолиз, нагревание на воздухе, в вакууме, и т.д. Эти методы в основном используют для удаления и обезвреживания органических веществ и некоторых цветных металлов, термической стабилизации грунтов, сжигания строительных отходов и др.

Наибольшее распространение получили первые три метода. Их существенное отличие друг от друга заключается в разной степени окисленности атмосферы, в которой они реализуются. Например,

сжигание горючих отходов проводят в окислительной атмосфере, *термолиз* - в неокисленной (без доступа воздуха). Эти же методы могут применяться и для термических способов переработки негорючих отходов.

В России особое положение занимают горно-металлургические комплексы (ГМК), продукция которых составляет основу экономики и значительную часть экспорта. В хвостохранилищах ГОКов ежегодно складывается свыше 20 млн т хвостов, занимающих огромные территории плодородных земель. Они образуют *техногенные образования*, уровень использования которых продолжает оставаться крайне низким и наносящих непоправимый экологический ущерб окружающей среде, в результате ежегодного выноса пыли тяжелых металлов, около 300 т/год.

Наиболее серьезное токсичное действие ионов металлов возникает при вдыхании пыли, происходящее на территории прилегающих к хвостохранилищам жилых массивов. Особенно опасны частицы диаметром 0,1-1 мкм, которые эффективно адсорбируются легкими. Легкие поглощают ионы металлов, поступающие затем в жидкие среды организма, в десять раз эффективнее, чем желудочно-кишечный тракт.

Большую роль ГМК играют в Белгородской области, поскольку на ее территории находятся огромные запасы железной руды – Курская магнитная аномалия (КМА). Учитывая, что данный вид отхода образуется на всех горно-обогатительных предприятиях, а в Белгородской области это – Лебединский ГОК и Стойленский ГОК, то сами хвостохранилища могут рассматриваться как *техногенные месторождения минерального сырья с неисчерпаемыми запасами*.

Хвосты обогащения железистых кварцитов (ХОЖК) – отходы обогатительных фабрик, только Стойленского месторождения занимают площадь, равную 493 га. Часть ее покрыта водой – 253 га, а другая находится в обезвоженном состоянии, образуя так называемые «сухие пляжи», которые занимают до 25 % площади хвостохранилища. На рис. 1 показано хвостохранилище СГОКа «сухие пляжи», где хранятся ХОЖК. Используются эти отходы в небольшом объеме, а между тем на их складирование в отвалах затрачиваются значительные средства и отчуждаются высокоплодородные земли.



Рисунок 1 – Хвостохранилище СГОКа S=49 га

Несмотря на то, что уже более 30 лет ведутся исследования по практическому применению ХОЖК, разработанные технологии базируются только на использовании их как кварцевого наполнителя в различные строитель-

ные материалы: бетоны, железобетоны, керамические массы, цемент и др. И даже, при полной их реализации, проблема утилизации хвостов не будет решена, так как объем их использования при этом составит лишь 20-30 % от всего объема хранения хвостов обогащения КМА. Авторами [1] была представлена концепция по использованию железосодержащих хвостов мокрой магнитной сепарации (ММС) в качестве сырья для получения железоксидных пигментов-наполнителей в ЛКМ. Однако ХОЖК «сухих пляжей» мало изучены и не нашли широкого применения.

Анализируя химический состав и физико-химические свойства ХОЖК, а также литературные источники, нами выдвинута *научная концепция* о проведении термолитза данного отхода и получении на его основе железосодержащего пигмента-наполнителя в силикатные краски, ЛКМ и др. Основной отличительной особенностью предлагаемой технологии утилизации является то, что процесс осуществляется по схеме: *термообработка-помол* с получением товарного продукта.

На рис.2 представлена теоретическая концепция по утилизации ХОЖК.



Рисунок 2 – Схема утилизации металлсодержащих отходов КМА

В настоящее время основными потребителями железоксидных пигментов являются производители строительных материалов объемного окрашивания: тротуарной плитки по технологии «Бессер», окрашенных стеновых блоков, цветного силикатного кирпича, ЛКМ и других (рис. 3).



Рисунок 3 – Области потребления железоксидных пигментов на мировом рынке

в результате складирования в хвостохранилищах измельченных железосодержащих кварцитов сухой и мокрой магнитной сепарации.

Химический анализ хвостов обогащения железистых кварцитов приведен в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав ХОЖК

Компоненты	Масс. %	Компоненты	Масс. %
Fe _{общ.}	10,24	MgO	4,32
SiO ₂	71,27	Na ₂ O+K ₂ O	2,66
Al ₂ O ₃	2,53	Потери при прокаливании	4,36

По минерально-петрографическому составу ХОЖК представлены кварцем, магнетитом, гематитом, карбонатами, слюдами, пиритом, ильменитом, силикатами, полевым шпатом и др. Основным минералом, слагающим хвосты обогащения, является α-кварц практически без включений рудных минералов и магнетит. Основной рудный минерал представлен в виде вкрапленности в кварцевых зернах, в силикатах, реже отдельными тонкими прослоями в обломках железистых кварцитов. При этом в тонких фракциях повышается концентрация высокодисперсного гематита (Fe₂O₃) и магнетита.

Синтез пигментов происходит при высокой температуре на основе твердофазных реакций. Процессы, протекающие в твердых смесях при нагревании весьма сложны и включают следующие элементарные

В РФ дефицит производства железоксидных пигментов, не обеспеченных отечественным производством оценивается в 40-70 тыс. т/год.

Хвосты обогащения железистых кварцитов, находящиеся на «сухих пляжах», представляют собой мелкозернистый порошок из отходов обогащения горно-обогатительных комбинатов, образованных в

стадии: 1. Возникновение дефектов разрыхления кристаллических решеток; 2. Образование, расход твердых растворов; 3. Перестройку вследствие полиморфных превращений; 4. Диффузию (внешнюю, внутреннюю, поверхностную); 5. Спекание, рекристаллизацию; диссоциацию; 6. Собственно химическое взаимодействие исходных компонентов.






Скорость протекания твердофазных реакций зависит от температуры, продолжительности выдержки при конечной температуре обжига, а также поверхности взаимодействия между составляющими реагентами.

Предлагаемый нами способ получения пигментов-наполнителей из отходов ХОЖК в отличие от известных осуществляется по упрощенной схеме: *термообработка – помол*.

Технологический процесс исключает предварительное измельчение, повторную термообработку, проведение сложных технологических приемов и применение дорогих и дефицитных материалов. При этом не образуются вторичные отходы в виде сточных вод и отходящих газов.

Полученные пигменты в зависимости от состава шихты и температуры обжига имеют различную цветовую гамму (табл.2).

Таблица 2 – Влияние температуры обжига и состава шихты на цветовые характеристики пигмента из отходов ХОЖК

№п/п	Состав шихты	Температура обжига, °С	Цвет пигмента
1	ХОЖК 99%+Na ₂ CO ₃ 1%	900	 ярко-красный
2	ХОЖК 99%+Na ₂ CO ₃ 1%	1000	 Кирпичный
3	ХОЖК 75%+шлаки ОЭМК* 25%	1000	 темно-красный
4	ХОЖК 100%	900	 красно-коричневый
5	ХОЖК 100%	1000	 темно-красный

* – шлаки Оскольского электрометаллургического комбината

Добавление к шихте 1 % соды усиливает интенсивность окраски железооксидного пигмента.

Установлено, что температура обжига оказывает существенное влияние на цвет пигмента: при 900 °С он кирпично-оранжевый, а при 1000 °С окраска становится более интенсивной и приобретает

красновато-коричневый цвет. Исследуя зависимость цвета образцов от температуры обжига, было установлено, что наилучшие результаты получены в режиме начального разогрева печи до 400 °С, и затем с шагом в 100 °С в течение 2-3 ч до 1000 °С. Результаты исследований показали, что оптимальная температура обжига лежит в пределах 900-1000 °С, при продолжительности процесса 2 ч [2].

Следует отметить, что физико-химические свойства полученного пигмента не уступают свойствам классических товарных железоксидных пигментов, состоящих на 95-98 % из α - Fe_2O_3 , широко применяемых в лакокрасочной промышленности: для окраски пластических масс, линолеумов, а также в качестве пигментов-наполнителей в красках, эмалях и др. Замена дорогостоящего классического пигмента материалом на основе отходов ХОЖК является целесообразной. Светостойкость и фотохимическую активность пигментов определяли на компараторе ФКЦШ-М по ГОСТ 21903-76. Результаты испытаний представлены в табл.3.

Таблица 3 – Сравнительные свойства полученного пигмента-наполнителя на основе ХОЖК и известного*

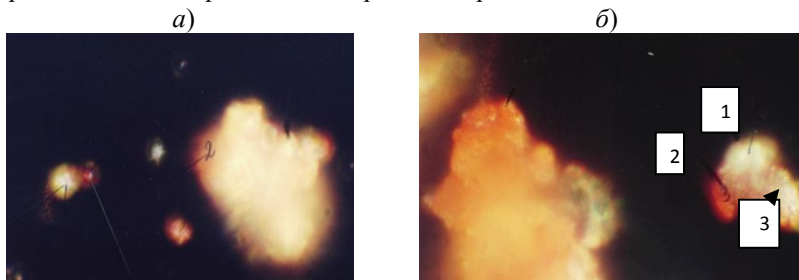
Показатели	Пигмент	
	α - Fe_2O_3 *	на основе ХОЖК
Массовая доля соединений железа в пересчете на Fe_2O_3 , %, не менее	98,5	10
Массовая доля остатка, нерастворимого в HCl, %, не менее	0,7	0,2
pH водной вытяжки	5–8	8–10
Маслоемкость, г/100г пигмента, не более	45	31,1
Остаток после мокрого просеивания на сите с сеткой 0,063, %, не более	0,3	0,2
Укрывность, г/см ² , не более	30–40	25,5
Диспергируемость, мкм, не более	30	25

* патент РФ 2395546

В отличие от используемых пигментов из чистого Fe_2O_3 (сурик, охра и др.), образованная пленка хромофора (Fe_2O_3) на поверхности частиц SiO_2 полученного нами пигмента настолько прочна, что не смывается водой, не растворяется в кислотах, свето- и термоустойчива. Термоустойчивость, определенная по потере массы после прокаливания при 1200 °С в течение 2 часов, составила 0,098 %. Кислотостойкость, определенная по потере массы при обработке 1 г пигмента кислотами при 70-

80 °С в течение 6 часов составила: для 50 % HNO₃ – 0,015 %, в 75 % H₂SO₄ – 0,0023 %. Результаты рентгенофазового и микроскопического анализов показали, что образованная пленка хромофора внедряется в структуру SiO₂, формируя прочные химические соединения типа Fe₂SiO₄, Fe₇SiO₁₀, FeSiO₃, FeCaSiO₃ и др.

Микроструктурные исследования образцов, обожженных при 1000°С (рис. 4 а, б), имеющих темно-красный цвет, показали присутствие зерен кварца 500-600 мкм, и на них четко просматриваются обволакивающие зерна кварца хромофорные группы Fe₂O₃. Пленка – ореол стеклофазы видна на микрофотографиях образцов с добавкой 1 % Na₂CO₃ (рис. 4 б), при этом интенсивность цвета возрастает. Проведенные исследования показали перспективность использования полученных пигментов-наполнителей в производстве лакокрасочных материалов широкой цветовой гаммы.



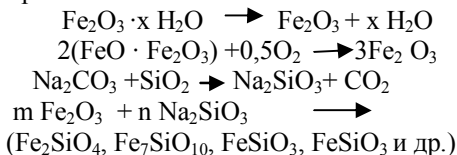
Пигмент на основе ХОЖК при температуре $t=1000^{\circ}\text{C}$: 1 – зерно кварца (SiO₂), 2 – поверхностное соединение кварца и Fe₂O₃ (x1850)

Пигмент на основе ХОЖК при температуре $t=1000^{\circ}\text{C}$ с добавкой 1% Na₂CO₃ : 1 - поверхностное соединение Fe₂O₃; 2 - стеклофаза; 3 - остатки включений кварца (x1850)

Рисунок 4 – Отходы хвостов обогащения железистых кварцитов и пигменты на их основе

Механизм образования пигмента-наполнителя на основе ХОЖК можно представить следующим образом: 1) Термоудар для интенсификации процессов твердофазового взаимодействия за счет активации частиц в ходе полиморфных превращений; 2) Образование окрашенных оксидов железа (III) на поверхности частиц кварца.

Реакции при прокаливании:



Эти реакции имеют топохимический характер.

Данный механизм процесса подтвержден микроскопическими исследованиями, химическим анализом и результатами РФА – в обожженных отходах ХОЖК увеличивается доля Fe_2O_3 по сравнению с исходными.

Для приготовления краски использовали обожженные при 900 °С отходы ХОЖК. После обжига получили порошок красно-коричневого цвета, который добавляли к сырьевым компонентам краски типа «Масляная краска для крыш с антикоррозионными свойствами» по рецептуре предприятия по изготовлению красок ООО «Краски КВИЛЬ»: наполнитель (отходы ХОЖК – 35 %; белила цинковые – 3 %; мел – 18,5 %; сиккатив 64П – 3,5 %; олифа «Оксоль» – 40 %. Навеску каждого компонента взвешивали на технических весах и помещали в бисерную мельницу, где смесь перемешивали в течение 15 мин.

После перемешивания наносили полученную краску на стеклянные образцы для испытаний. Испытания полученных образцов проводили по следующим показателям: цвет пленки; количество летучих и нелетучих веществ; массовая доля пленкообразующего вещества; вязкость; степень перетира; укрывистость; время высыхания; твердость пленки. Испытания окрашенных пластинок проводили в соответствии с ГОСТ 10503-75

Результаты исследований составов красок под условными названиями МА-1, МА-2, МА-3 и МА-4 представлены в табл. 4.

Таблица 4 – Результаты испытаний полученных красок

Наименование показателей	Требования ГОСТ 21119,8-75	Фактический результат			
		Номер состава краски			
		1	2	3	4
Степень перетира	не более 70	68	68	68	68
Условная вязкость, сек	65-140	65	67	65	66
Цвет пленки	соответствие эталону	соотв.	соотв.	соотв.	соотв.
Содержание нелетучих веществ, %	- не более 85,5	85,5	85,45	85,79	85,51
Содержание летучих веществ, %	не более 14,5	14,46	14,43	14,21	14,48
Содержание пленкообразующих веществ, %	не менее 27	27,21	27,62	27,45	27,87
Укрывистость, г/м ²	не более 35	24,0	24,7	25,0	25,1
Твердость пленки	не менее 0,05	0,06	0,08	0,06	0,07
Время высыхания, час	не более 24	5	5	5	5

Как видно из результатов исследования, краски, полученные на основе ХОЖК, удовлетворяют требованиям ГОСТ 21119.8-75 и по своим свойствам практически не отличаются от красок, полученных с использованием стандартных пигментов-наполнителей применяемых в настоящее время в лакокрасочной промышленности.

При реализации предлагаемого способа получения пигментов-наполнителей из крупнотоннажных отходов горно-обогатительных комбинатов решается глобальная экологическая проблема утилизации отходов при одновременной минимизации антропогенной нагрузки на окружающую среду.

Незначительные затраты и низкая себестоимость товарной продукции обусловлены только технологией их переработки до полной утилизации. Кроме того, по разработанному способу не образуется твердых отходов и вредных стоков, а полная утилизация отходов хвостохранилищ ГОКов позволяет вернуть отчужденные земли в природопользование.

Разработаны технические условия ТУ 2317-016-10405979-14. Краски масляные различных цветов на основе хвостов обогащения железистых кварцитов (ХОЖК) и технологический регламент производства сухих пигментов-наполнителей на основе хвостов обогащения железистых кварцитов (ХОЖК) ТУ2317-016-10405979-14.

Совместно с сотрудниками кафедры ТКММ разработан ресурсосберегающий технологический комплекс для постадийного селективного измельчения и механоактивации железосодержащих материалов и гомогенизации композиционных смесей.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках проекта №14-41-08054 «р_офи_м», с использованием оборудования ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова.

Список литературы:

1. Свергузова С.В., Тарасова Г.И. Пигмент-наполнитель из отходов мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов // Строительные материалы. 2008. № 6. С. 72-74.
2. Тарасова Г.И. Рациональный способ получения пигмента-наполнителя из металлосодержащих промышленных отходов // Вестник БГТУ им. Шухова. 2012. №2. С. 128-132.