

УДК 622.7

Лыгина Т.З. – доктор геолого-минералогических наук, профессор

E-mail: lugtal52@mail.ru

Лузин В.П. – кандидат геолого-минералогических наук

E-mail: technology-geolnerud@yandex.ru

Корнилов А.В. – доктор технических наук, доцент

E-mail: anwakor55@mail.ru

ЦНИИ геологии нерудных полезных ископаемых

Адрес организации: 420097, Россия, г. Казань, ул. Зинина, д. 4

Техногенные отходы нерудного сырья в производстве строительных материалов

Аннотация

Постановка задачи. Целью работы являлась оценка возможности использования техногенных отходов нерудного сырья для получения строительных материалов.

Результаты. Исследованы хвосты обогащения циркон-ильменитовых песков в качестве отощающей добавки сырьевых смесей строительной керамики и заполнителя бетонов и строительных растворов. Изучена возможность извлечения мелкозернистого мусковита из хвостов обогащения золотосодержащих руд, глауконита из вскрышных пород месторождения цеолитсодержащего сырья.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли заключается в расширении и воспроизводстве сырьевой базы промышленности строительных материалов за счет использования техногенного полиминерального сырья (хвостов обогащения циркон-ильменитовых песков Умытгинской площади и золотосодержащих руд Олимпиадинского месторождения, вскрышных пород Татарско-Шатрашанского месторождения цеолитсодержащего сырья) и разработки ресурсосберегающих технологий. С применением хвостов обогащения песков возможно получение камней бетонных и стеновых марок по прочности М50, М75 и М150, строительных растворов марок М75 и М150, керамического кирпича марок М75-М250. Мусковитовые концентраты соответствуют по свойствам слюде типа «Слюда молотая» и могут использоваться для создания специальных покрытий, в производстве керамики, строительных растворов, красок и т.д. Глауконитовые концентраты пригодны для получения красок и объемного окрашивания строительных материалов.

Ключевые слова: техногенные отходы, нерудное сырье, переработка и обогащение, строительные материалы, физические свойства.

Введение

Расширение минеральной сырьевой базы промышленности строительных материалов может быть обеспечено не только путем поиска новых месторождений нерудных полезных ископаемых, но и в результате вовлечения в производство техногенных отходов нерудного сырья. Техногенное сырье, как правило, требует рентабельной переработки и комплексной оценки с применением эффективных методов и технологий, обеспечивающих его полное использование с максимальным сохранением окружающей среды. При этом следует учитывать, что в одних случаях освоение техногенного сырья обеспечивается на основе применения новых (современных) технологий его переработки, в других случаях, его использование возможно по улучшенным традиционным технологиям.

Промышленная переработка техногенного сырья (отходы обогащения и переработки, вскрышные и вмещающие породы), близкого по составу к природному и используемого в традиционных направлениях, практически не отличается от промышленной переработки природного минерального сырья.

Создание эффективных технологий переработки техногенного сырья, позволяющих получать из него конкурентоспособную продукцию для различных областей промышленности, является актуальной задачей. В данном направлении проводится большой объем исследований.

Установлено, что для получения пористых керамических стеновых материалов с высокими теплоизоляционными характеристиками могут быть использованы в качестве эффективных технологических добавок к глинистому сырью карбонатсодержащие отходы горнодобывающей, пищевой и других отраслей промышленности [1], туфовые отходы и мелкозернистый вермикулит [2]. Используя последние два вида отходов можно улучшить теплоизоляционные свойства и гипсовых изделий [3].

С использованием отходов добычи нерудного сырья разработаны эффективные композиционные вяжущие, на основе хвостов обогащения вермикулитовых и апатит-нефелиновых руд получена строительная керамика (облицовочная плитка, полнотелый, пустотелый и гиперпрессованный кирпич) с улучшенными эксплуатационными свойствами. Из отхода обогащения асбестовых руд (серпентинита) возможно получение жидкого стекла высокой степени чистоты [4].

Отходы добычи и переработки некондиционного минерального сырья могут использоваться для приготовления строительных смесей [5].

Возможно использование кварцевых отходов переработки железной руды и хвостов апатито-нефелиновой флотации в производстве ячеистых бетонов [6]. В производстве газобетонных изделий могут применяться и другие техногенные отходы [7].

Получены новые строительные материалы из вскрышных пород (сланцевых псаммитов-алевроитов-глинистых продуктов коры выветривания карбонатитов и метасоматитов) Татарского редкометального месторождения Красноярского края. Вермикулитовые концентраты могут быть применены в качестве заполнителя легких бетонов, для приготовления штукатурных растворов – огнезащитных, теплоизоляционных и звукопоглощающих, в сельском хозяйстве, в природоохранных мероприятиях, а также в новом направлении, а именно для получения керамзитового гравия [8].

Для вскрышных пород Софроновского месторождения фосфоритов (расположено в Ямало-Ненецком автономном округе) разработаны технологии получения пигментов (марок типа «Охра») и керамических стеновых материалов, удовлетворяющих требованиям стандартов [8].

Показано, что отходы флотационного обогащения мусковитовых руд являются пригодными для производства огнеупоров и плит. Переработка отходов обогащения гетит-гидрогетитовых руд позволила получить тонкодисперсный коричневого цвета продукт класса $-0,050+0,0$ мм, который по содержанию Fe_2O_3 отвечает техническим условиям на минеральные пигменты марок типа «Охра» [9].

Для получения легковесной керамики могут применяться как природные, так и техногенные образования цеолитсодержащих кремнистых пород [10].

Результаты

На основе изучения технологической минералогии были впервые разработаны и предложены к применению эффективные технологические схемы обогащения мелкозернистых слюд и глауконита и технологические схемы получения строительных материалов на основе отходов горного производства циркон-ильменитовых песков применительно к определенным объектам комплексного минерального сырья.

Установлена возможность использования хвостов гравитационного обогащения (ХГО) циркон-ильменитовых песков Умытгинской площади Ханты-Мансийского автономного округа – ЮГРА в производстве строительных материалов, изготовленных по безобжиговой технологии с применением цемента, извести и гипса, а также по обжиговой технологии в смеси с глиной.

Твердые зернистые отходы гравитационного обогащения по модулю крупности 0,2 согласно классификации ГОСТ 8736 «Песок для строительных работ» относятся к группе очень тонких песков (модуль крупности до 0,70).

Рентгенографическим количественным фазовым анализом в составе отходов установлено наличие кварца – 86 %, полевых шпатов – 11 % и глинистых минералов – около 3 %. Скопления глинистых минералов отмечаются в углублениях агрегатов кварца и полевого шпата.

Наиболее высокое содержание установлено для компонентов: SiO_2 – 93,73, Al_2O_3 – 3,40, K_2O – 1,62 %. Содержание других химических составляющих не превышает 1,0 %.

Насыпная плотность песка составляет $1,44 \text{ г/см}^3$, истинная плотность – $2,62 \text{ г/см}^3$, пустотность – 45 %.

Образцы строительных изделий (в виде призм размерами 160Ч40Ч40 мм) изготавливались из сырьевых смесей отходов с гипсом строительным (ГОСТ 125), известью строительной (ГОСТ 9179) и цементом марки М 400 (ГОСТ 10178). Их твердение происходило в естественных условиях. Физические свойства полученных образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физические свойства лабораторных строительных изделий

| Состав смеси | | Физические свойства изделий | | | |
|--------------|--------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------|
| | | Плотность, кг/м^3 | Прочность при изгибе, МПа | Прочность при сжатии, МПа | Водопоглощение, % |
| 50 % песка | 50 % гипса | 1660 | 3,2 | 7,8 | 11,7 |
| 20 % песка | 80 % извести | 1600 | 0,3 | 0,7 | 15,1 |
| 75 % песка | 25 % цемента | 1790 | 4,1 | 19,5 | 9,6 |

Образцы строительных изделий на основе сырьевой смеси «песок ХГО + гипс»:

- по ГОСТ 6428 «Плиты гипсовые для перегородок» отвечают требованиям на гипсовые плиты, предназначенные для устройства перегородок в зданиях различного назначения с сухим и нормальным режимами помещений, по прочности на сжатие и изгибе, но не удовлетворяют требованиям этого ГОСТ из-за повышенной плотности (1660 кг/м^3 вместо нормируемых $1100\text{-}1350 \text{ кг/м}^3$);

- по ГОСТ 6133 «Камни бетонные и стеновые» отвечают требованиям на типоразмеры камней СКГ-1 и СКГ-1А (целый камень, марка 75) и СКГ-2 (продольная половина, марка 75) как по прочности на сжатие, так и по плотности. По плотности строительные изделия относятся к тяжелым (плотность больше 1650 кг/м^3);

- по ГОСТ 28013 «Растворы строительные» отвечают требованиям по прочности на сжатие на растворы марки М75. По средней плотности строительные растворы относятся к тяжелым (плотность больше 1500 кг/м^3). По максимальной крупности зерен (меньше $1,25\text{-}2,5 \text{ мм}$) песок может быть использован в качестве заполнителя для кладочных, штукатурных накрывочного слоя растворов и облицовочных растворов.

Образцы строительных изделий на основе сырьевой смеси «песок ХГО + известь»:

- по ГОСТ 6133 «Камни бетонные и стеновые» не отвечают требованиям на стеновые камни, поскольку у них прочность на сжатие меньше $2,5 \text{ МПа}$;

- по ГОСТ 28013 «Растворы строительные» отвечают требованиям по прочности на сжатие на растворы марки М4. По средней плотности строительные растворы относятся к тяжелым (плотность больше 1500 кг/м^3). По максимальной крупности зерен (меньше $1,25\text{-}2,5 \text{ мм}$) песок может быть использован в качестве заполнителя для кладочных, штукатурных накрывочного слоя растворов и облицовочных растворов.

Образцы строительных изделий на основе сырьевой смеси «песок ХГО + цемент»:

- по ГОСТ 6133 «Камни бетонные и стеновые» отвечают требованиям на типоразмеры камней СКЦ-1 (целый камень) и СКЦ-2 (продольная половина) марки 150, а также типоразмеру камня СКЦ-3 (перегородочный камень) марки 50.

- по ГОСТ 28013 «Растворы строительные» отвечают требованиям по прочности на сжатие на растворы марки М150. По средней плотности строительные растворы относятся к тяжелым (плотность больше 1500 кг/м^3). Морозостойкость составляет более 28 циклов. По максимальной крупности зерен (меньше $1,25\text{-}2,5 \text{ мм}$) песок может быть использован в качестве заполнителя для кладочных, штукатурных накрывочного слоя растворов и облицовочных растворов.

Учитывая хорошее взаимодействие с цементом, исследованный песок ХГО можно планировать к применению в качестве добавки для понижения модуля крупности песков, используемых в бетонах гидротехнических сооружений и других бетонах всех видов конструкций и изделий.

При исследовании возможности утилизации отходов в производстве керамических материалов в качестве глинистого сырья использовались высокодисперсная и

низкодисперсная глины, отличающиеся по вещественному и гранулометрическому составам. Содержание тонкодисперсных фракций (размером менее 10 и менее 1 мкм) в одной глине составляет соответственно 87,2 и 63,4 %, в другой – 47,5 и 25,6 %. По классификации ГОСТ 9169 «Сырье глинистое для керамической промышленности» первая глина является высокодисперсной, вторая – низкодисперсной.

Высокодисперсная глина является полиминеральной и сложена такими минералами, как монтмориллонит 34, гидрослюда 11, каолинит 11, хлорит 5, кальцит 21, кварц 16, полевые шпаты 2 %.

В химическом составе глины преобладают: SiO_2 – 44,80, Al_2O_3 – 15,83, Fe_2O_3 – 5,21, CaO – 12,41, MgO – 1,97, K_2O – 2,60 %. Содержание других химических составляющих не превышает 1,0 %.

Содержание крупнозернистых включений с размером частиц больше 0,5 мм в глине составляет 0,6 %.

Обжиг высушенных сырцовых образцов в естественных условиях осуществлялся в муфельной электропечи при температуре 1000 °С. Физические свойства приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физические свойства лабораторных керамических изделий

| Песок ХГО | Сырьевая смесь, % | | Свойства керамических изделий | | | |
|--------------|----------------------|---------------------|-------------------------------|---------------|---------------------------------|----------------------|
| | Глина | | Прочность, МПа | | Плотность, кг/м ³ | Водопоглощение, % |
| | Высоко дисперсная | Низко дисперсная | при изгибе | при сжатии | | |
| 10 | 90 | - | -* | - | - | - |
| 20 | 80 | - | -* | - | - | - |
| 30 | 70 | - | 8,7 | 15,6 | 1730 | 13,7 |
| 50 | 50 | - | 4,6 | 16,4 | 1780 | 14,0 |
| 10 | - | 90 | 7,0 | 39,9 | 2040 | 11,8 |
| 20 | - | 80 | 6,6 | 49,4 | 1960 | 9,9 |
| 30 | - | 70 | 5,2 | 26,0 | 2010 | 10,9 |
| 50 | - | 50 | 2,6 | 18,3 | 1860 | 10,9 |

Примечание: 1) образцы имеют большое количество трещин; 2) морозостойкость всех образцов составляет более 28 циклов.

Образцы керамических изделий, содержащие добавку песка ХГО в количестве 30-50 %, имеют прочность при сжатии 15,6-16,4 МПа, при изгибе – 4,6-8,7 МПа.

Лабораторные образцы керамических изделий, полученные из сырьевой смеси, в которой содержится 10-20 % песка ХГО, не пригодны для изготовления прочных керамических изделий вследствие образующихся при обжиге большого количества открытых трещин.

Низкодисперсная глина также является полиминеральной. В ее составе установлено 7 минералов, в том числе (% мас.): монтмориллонит – 32, слюда – 17, хлорит – 14, кварц – 23, плагиоклаз – 11, амфиболы – 1, кальцит – 2.

Химический состав глины (% мас.): SiO_2 – 62,86, TiO_2 – 0,93, Al_2O_3 – 14,35, Fe_2O_3 – 6,21, MgO – 0,10, CaO – 2,27, MgO – 2,62, Na_2O – 2,15, K_2O – 2,15, P_2O_5 – 0,16, SO_3 общ < 0,05, ппп – 6,32, CO_2 – 0,92.

Содержание крупнозернистых включений +0,5 мм в глине составляет 0,8 %.

Лабораторные образцы керамических изделий, полученные из низкодисперсной глины с добавкой 10-50 % песка ХГО, имеют прочность при сжатии 18,3-49,4 МПа, при изгибе – 2,6-7,0 МПа. Наиболее высокие показатели по прочности при сжатии (39,9-49,4 МПа) имеют керамические образцы с содержанием 10-20 % песка ХГО. Наименьшая прочность при сжатии (18,3 МПа) имеет керамика, содержащая 50 % песка ХГО.

Изготовленные в виде кирпича и (или) камня изделия могут быть применены для кладки и облицовки несущих и самонесущих стен и других элементов зданий и сооружений. Полнотельный кирпич пригоден также для кладки фундаментов. Прогнозная марка кирпича из высокодисперсной глины М75, из низкодисперсной глины – М100-М250.

Таким образом, показана пригодность песков ХГО для использования в качестве отощающей добавки в сырьевые смеси строительной керамики, заполнителя при получении строительных изделий (бетонных и стеновых камней, штукатурных, кладочных, облицовочных и накрывочного слоя растворов и др.) на основе портландцемента, гипса и извести.

Изучена возможность извлечения из хвостов обогащения золотосодержащих руд Олимпиадинского месторождения мелкозернистого мусковита.

Содержание мусковита в отходах составляет 20,9 %. Такое содержание относится к высоким, так как по известным месторождениям России в учтенных запасах оно варьирует от долей процента до 20,7 %. Максимальный размер частиц продукта не превышал 1,0 мм.

По массовой доле основных химических компонентов (SiO_2 – 45,56, Al_2O_3 – 33,86, K_2O – 9,10, H_2O – 5,43 %) олимпиадинский мусковит имеет незначительные отклонения от высококачественного крупнокристаллического (листового) алданского мусковита (SiO_2 – 51,61, Al_2O_3 – 28,79, K_2O – 9,10, H_2O – 4,07 %) и теоретического состава мусковита как минерала (SiO_2 – 45,20, Al_2O_3 – 38,50, K_2O – 11,80, H_2O – 4,50 %). В отходах агрегаты мусковита хорошо вскрыты, большая часть их сосредоточена в продукте фракции – 0,05+0,00 мм.

На практике слюда -0,05+0,00 мм считается трудно извлекаемой и, как правило, перед основной флотацией направляется полностью вместе с другими имеющими место минералами в отвалы. Реже перед основным обогащением слюдосодержащий продукт подвергается обесшламливанию по несколько тонкому классу –0,02+0,0 мм, но при этом потери слюды на примере данного объекта составили бы около 32 %.

Для решения проблемы извлечения из отходов слюды –0,05+0,00 мм в концентрат был проведен комплекс технологических исследований. Применительно к изучаемому минеральному сырью установлена бесперспективность обогащения мусковита способом по узким фракциям крупности на ситах, гравитационным методом и электрической сепарацией. Наиболее эффективное извлечение мусковита достигнуто способом прямой флотации без применения операции по обесшламливанию и вспомогательных работ по перемешиванию мусковитовых концентратов (А.с. 1344419 (СССР). Способ обогащения мелкозернистого мусковита / Лузин В.П., Лузина Л.П. № 3980260/22-03; Заявлено 25.11.87. Опубл. 15.10.87. Бюл. 38). Это позволило получить мусковитовые концентраты, сложенные на 98,8 % частицами фракции –0,05+0,0 мм. Извлечение мусковита в концентрат достигнуто на уровне 74,8 %. При среднем содержании мусковита 83,6 % выход мусковитового концентрата в целом составил 17,2 %. Гибкость технологической схемы дала возможность целенаправленно получать не только один усредненный по качеству концентрат, но и выделять несколько различающихся по содержанию мусковита концентратов, например, с содержанием мусковита 90,1-98,5 % (соответственно при выходе 11,1 и 4,9 %) или с содержанием мусковита 71,6-77,4 % (соответственно при выходе 12,3 и 6,1 %). При этом обеспечивается степень обогащения до 4, степень сокращения – до 5,8.

Дополнительные затраты на получение мусковитового концентрата не потребуются, так как расходы на добычу руды, ее дробление и измельчение будут отнесены на производство основного полезного ископаемого, золота. Флотационный способ производства мелкозернистого мусковита более экономичен в сравнении с действующими в отечественной практике методами, основанными на дроблении и помеле традиционного слюдяного сырья – рудничных и фабричных скрапов, обогащенного сырца и отходов обработки крупнокристаллического мусковита. Стоимость производства флотационного мусковитового концентрата в 18-34 раза дешевле стоимости техногенной дробленой и молотой слюды. После извлечения мусковита в составе отходов остаются такие минералы, как карбонаты (доломит, кальцит), кварц, хлорит, полевой шпат и другие минералы. Схема флотации мелкозернистого мусковита представлена на рис.

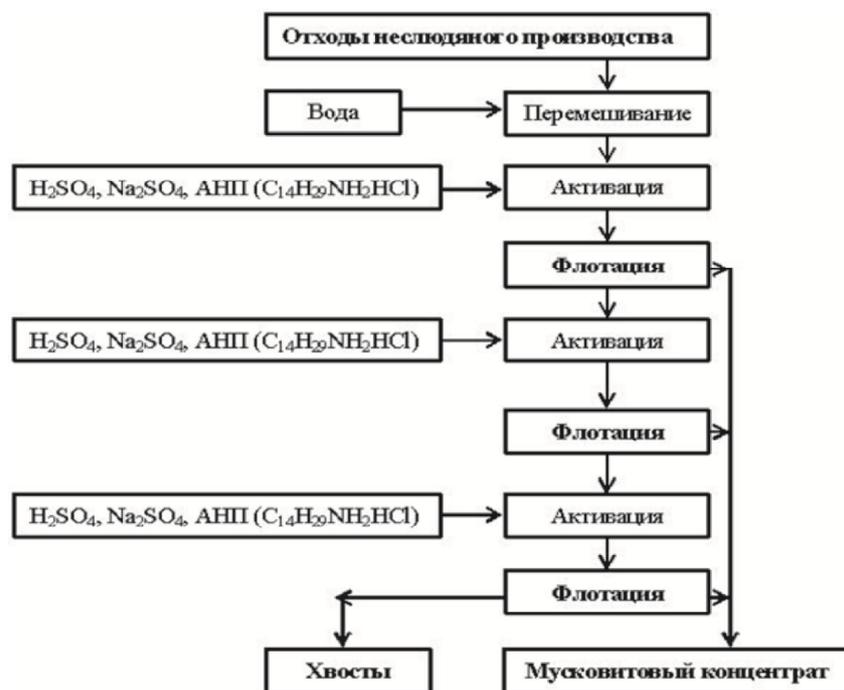


Рис. Схема флотации мелкоразмерного мусковита из отходов несплодяного производства

Получаемые при обогащении мусковитовые концентраты отвечают мелкоразмерной слюде промышленного типа «Слюда молотая» – порошкообразный продукт с размером частиц меньше 0,315 мм (ГОСТ 10698 «Слюда. Типы, марки и основные параметры»). Она может использоваться для создания химически устойчивых, водостойких, жаро- и морозостойких покрытий; приготовления формовочных смесей, буровых растворов; в производстве керамики, противопожарных и электроизоляционных материалов; в качестве наполнителя для бумаги, пенополиуретана, пластмасс, линолеума, резины, лакокрасочных материалов; заполнителя бетонов, замазки, штукатурных и затирочных растворов и т.д.

Перспектива освоения слюдосодержащих отходов подтверждается также тем, что стоимость попутно получаемой слюдяной товарной продукции приблизительно равна стоимости основного полезного ископаемого – золота, извлекаемого из одного и того же количества перерабатываемой руды. Цена 1 т мелкоразмерной слюды на мировом рынке составляет от 200 до 430 USD/т (БИКИ № 21 [9267] 21.02.2008 г.). С учетом этих цен стоимость слюдяного концентрата, получаемого из 1 т обогащением отходов, ориентировочно составит 34-74 долларов.

Вещественный и гранулометрический составы отходов (хвостов) обогащения, образующихся после извлечения мусковита, позволяют прогнозировать применение их в качестве мелкого заполнителя строительных бетонов, кладочных, штукатурных и затирочных растворов, минерального порошка для асфальтобетонных смесей и в других направлениях. Рациональное использование отходов разработки месторождения, с одной стороны, позволит улучшить (сохранить) экологическую обстановку на территории горно-обогатительного предприятия, а с другой стороны, расширить сырьевую базу для производства строительных материалов и уменьшить их дефицит.

Решен вопрос о возможном извлечении и последующей утилизации глауконита из вскрышных пород Татарско-Шатрашанского месторождения цеолитсодержащего сырья в Республике Татарстан, представленных сцементированными серого цвета зернистыми песчано-алеврит-глинистыми отложениями (песчаниками).

Глауконитсодержащие породы содержат глауконита 21,39-29,34 (в среднем 26,29 % мас.), опал-кристаллита 8-36, цеолитов 14-24, карбоната 10-19, кварца 4-13, полевого шпата около 1 %. Другие минералы: апатит, мусковит, пирит имеют подчиненное значение. Их количество обычно оценивается долями процентов и реже свыше 1 %. Из аксессуаров следует отметить ильменит, циркон, рутил, гранат, турмалин.

Химический состав глауконитовых песков довольно устойчив: SiO_2 – 56,60-76,78; TiO_2 – 0,41-0,52; Al_2O_3 – 6,60-9,82; Fe_2O_3 – 4,07-6,90; CaO – 0,94-6,22; MgO – 0,78-1,94; K_2O – 2,21-2,69, Na_2O – 0,35-1,38; P_2O_5 – 0,17-3,08 %.

Глауконит относится к группе гидрослюды (гидромусковит, гидробиотит, гидрофлогопит, глауконит и др.), представляющих собой гидратизированной формы слоистые силикаты с морфологически чешуйчатым строением. Кристаллическая структура его представляет промежуточный тип между структурой слюды и монтмориллонита. Во вскрышных породах представлен преимущественно двумя классами крупности: крупным классом $-0,5+0,05$ мм и мелким классом $-0,05+0,00$ мм. Основная масса глауконита сосредоточена во фракции $-0,5+0,05$ мм. Форма зерен различная – шаровидная, округлая, почковидная, столбчатая, червеобразная и т.д. Каждое отдельное зерно в большинстве случаев характеризуется сложным строением. Центральная часть (ядро) обычно отличается более темной окраской (черно-зеленой, темно-зеленой или зеленой) в сравнении с окраской внешней оболочки (рубашки), которая равномерно покрывает (обволакивает) ядро, имеет светлую серовато-зеленую (иногда оливковую) окраску, стеклянный блеск и, очевидно, несколько другой вещественный состав. Глауконит не содержит и не выделяет токсических веществ.

Одной из примечательных особенностей является то, что глауконит размером меньше 0,16 мм отличается по цвету от более крупного глауконита светлыми тонами и имеет преимущественно оливковый (желтовато-зеленый) цвет, темно-окрашенных (черно-окрашенных) темно-зеленых зерен значительно меньше (находятся в починенном количестве). Таким образом, разделяя глауконит по крупности зерен, можно получить из него пигменты различного цвета (от темно- до светло-зеленого). Глауконит размером зерен больше 0,50 мм в составе проб не зафиксирован. Здесь следует отметить, что глауконит класса $-0,05+0,00$ мм является трудно определяемым по содержанию и труднообогащаемым. Запасы глауконита целесообразно учитывать по доступному к извлечению классу этого минерала при обогащении современными способами. Не извлекаемый глауконит следует относить к обычным породообразующим минералам, не имеющим практического значения.

Оценка технической характеристики исследуемого сырья позволила сделать следующие выводы: а) низкое содержание глауконита в исходной породе не позволяет применять ее в качестве тех глауконитовых концентратов, которые могли быть применены в качестве красящих пигментов; б) глауконит для использования в качестве пигментов для производства силикатных, цементных, масляных и других видов красок, а также для объемного окрашивания строительных материалов может быть получен в виде концентратов путем обогащения вскрышных пород.

С целью определения получения высококачественных глауконитовых концентратов было разработано и апробировано несколько технологических схем извлечения глауконита на основе метода обогащения рассевом на ситах, флотации, электрической сепарации, электромагнитной сепарации и химических способов.

В процессе обогащения способом механического отсева на ситах по узким классам крупности происходит неравномерное вскрытие зерен глауконита и других породообразующих минералов. Так, в классе $-5,00+0,50$ мм вскрытые зерна глауконита отсутствуют, в классе $-0,50+0,40$ мм содержание их не превышает 1,0 %, в классе $-0,40+0,05$ мм содержание таких зерен по пробам изменяется от 1,0 до 80 %, в классе $-0,050+0,022$ мм присутствие свободных агрегатов находится на уровне 10 %. Наличие частиц глауконита меньшего размера в количественном отношении установить не представилось возможным. Глауконитовые концентраты с содержанием полезного компонента в пределах 50-80 % можно применять для объемного окрашивания строительных материалов, изготавливаемых из белого портландцемента, извести и гипса. Однако выход концентратов такого качества незначителен, большая часть глауконита при таком способе обогащения будет утеряна.

Применение способа флотации для получения глауконитовых концентратов на данном этапе достижений технологии обогащения оказалось бесперспективным, поскольку в породе присутствуют цеолиты, которые, являясь сорбентами, интенсивно поглощают применяемые флотореагенты и тем самым препятствуют пенообразованию, без которого выделение минералов в концентрат не происходит.

Электрическое обогащение проводилось на микроэлектросепараторе МЭП-2. Обработка и анализ результатов исследований показали на бесперспективность применения электрической сепарации в целях получения глауконитовых концентратов из вскрышных пород, ибо четкого разделения их на отдельные минералы не происходит.

Электромагнитное обогащение проводилось с применением электромагнитного сепаратора СЭМ-1. Учитывая, что глауконитовые зерна начинают вскрываться только после дробления материала пробы с получением частиц меньше 0,40 мм и возможности электромагнитного извлечения зерен размером не меньше 0,05 мм, опытные основные работы были поставлены по обогащению продукта фракции $-0,40+0,05$ мм. Выход электромагнитной фракции (глауконитового концентрата) составляет по пробам от 24,6 до 53,90 % по операции обогащения, а ко всей массе вскрышных пород от 11,39 до 26,34 % (табл. 3).

Таблица 3

**Результаты электромагнитной сепарации
по выделению глауконитового концентрата фракции $-0,40+0,05$ мм**

| № образца | Выход продуктов обогащения, % | | |
|-----------|---|----------------|-------------------------------------|
| | Глауконитовый концентрат (электромагнитная фракция) | Промпродукт | Хвосты (неэлектромагнитная фракция) |
| 1 | 44,00* (19,43**) | 8,30* (3,67**) | 47,70* (21,07**) |
| 2 | 52,60 (26,34) | 7,40 (3,71) | 40,00 (20,03) |
| 3 | 24,60 (11,39) | 27,80 (12,87) | 47,60 (22,04) |
| 4 | 53,90 (22,00) | 8,80 (3,57) | 37,30 (15,20) |

Примечание: 44,00* – выход продукта обогащения по операции из навески песка фракции $-0,40+0,05$ мм; (19,43**) – выход продукта обогащения ко всей, взятой на испытание исходной навески песка фракции $-0,40+0,05$ мм.

Электромагнитная фракция по результатам макроскопического и микроскопического изучения представлена в основном глауконитом, среди зерен которого встречаются единичные зерна сопутствующих породных частиц кремнистого и карбонатного составов и гидроксидов железа.

Промежуточные продукты в основной массе представлены глауконитом, но в них содержание породных примесных частиц больше, чем в концентрате. При снижении требований к основному глауконитовому концентрату они могут быть соединены.

Хвосты (отходы) представлены кремнистыми, карбонатными и другими породными частицами. Зерна глауконита в них единичны.

Повышенное содержание карбонатов во вмещающей породе создает благоприятное условие для их химического обогащения с целью возможного получения минерального сырья с более высоким содержанием глауконита, цеолитов, опала и опал-кristобалитовых минералов. Химическое обогащение можно проводить с применением концентрированной соляной кислотой или слабыми ее растворами. Выход нерастворимого остатка по пробам различен и варьирует от 41,50 до 79,00 %. При необходимости производства особо чистого глауконитового концентрата обогащение можно осуществлять по усложненной технологической схеме, состоящей из нескольких способов извлечения, например из химического обогащения и электромагнитной сепарации.

Высококачественные, практически мономинеральные глауконитовые концентраты можно применять в качестве пигмента для производства силикатных, цементных, и других видов красок. Глауконитовые краски можно изготавливать на водной и масляной основе, они стойки к кислотам, щелочам и атмосферным влияниям. Возможные цвета красок с применением одного глауконитового пигмента и в смеси пигментов «глауконит + крон желтый фталциониновый» приведены в табл. 4.

Физические и химические свойства красок, изготовленных с применением глауконита, отвечают требованиям действующих стандартов (ГОСТ 6465 и ГОСТ 8289).

В естественном виде тонкомолотый глауконит может быть применен для объемного окрашивания в зеленый цвет различных строительных материалов, изготовленных с применением белого и серого портландцемента (том числе бетонных блоков), извести и гипса. Эти материалы можно использовать для внутренней и внешней отделки зданий и сооружений, а также покрытий тротуаров, дорожной брусчатки, бордюров и т.д.

Таблица 4

Некоторые цвета красок, полученных с применением глауконита

| № образца | Цвет краски | Составные компоненты красок |
|-----------|--------------------|---|
| 1 | Сиена коричневая | Глауконит + алкидный лак |
| 2 | Защитный | Глауконит + алкидный лак + крон желтый фталциониновый |
| 3 | Травянисто-зеленый | Глауконит + алкидный лак + крон желтый фталциониновый |
| 4 | Умбра болотный | Глауконит + алкидный лак |
| 5 | Сине-зеленый | Глауконит + олифа + крон желтый фталциониновый |
| 6 | Темно-зеленый | Глауконит + олифа + крон желтый фталциониновый |

Примечание. Состав пигментов: глауконит 30-100 %, крон желтый 1,5-10,0 %.

При нагреве до 900 °С глауконит постепенно изменяет зеленый цвет на бежевый, розовый до темно-коричневого, который в свою очередь при измельчении потемневших гранул преобразовывается в бурый цвет. Таким образом, глауконит может быть применен не только в качестве основного зеленого пигмента, но и качестве пигмента серовато-желтой или другой окраски.

Предварительно оцененные запасы глауконита составляют 250-300 тыс. т. Они могут быть увеличены за счет освоения глауконитсодержащих пород, подстилающих цеолитсодержащую толщу.

Заключение

В современных условиях актуально расширение отечественной сырьевой базы промышленности строительных материалов не только за счет более рационального использования сырья, но и его переоценки с позиции выявления новых направлений использования с учетом улучшения его качества. В связи с этим необходимо разрабатывать новые технологии переработки и обогащения нерудного сырья, вовлекать в производство местные нетрадиционные его виды, а также техногенные отходы.

Показана возможность комплексного использования техногенного полиминерального сырья (хвостов обогащения циркон-ильменитовых песков Умытгинской площади и золотосодержащих руд Олимпиадинского месторождения, вскрышных пород Татарско-Шатрашанского месторождения цеолитсодержащего сырья) в производстве строительных материалов (бетонных и стеновых камней, керамических кирпичей, строительных растворов, пигментов для красок и строительных изделий) с высокими эксплуатационными характеристиками, что дает основание рассматривать его инвестиционно-привлекательным. Разработаны эффективные технологические схемы обогащения техногенных отходов, оптимизированы технологические режимы (содержание отходов в смеси, гранулометрический состав компонентов, температура и продолжительность обжига и др.) переработки сырьевых смесей с отходами.

Список библиографических ссылок

1. Хайдаров Р. А., Гайнуллин Р. И., Корнилов А. В., Коршунов А. Н. Карбонатсодержащие техногенные отходы для производства пористой строительной керамики // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 7. С. 288.
2. Лузин В. П., Корнилов А. В., Николаев К. Г., Лузина Л. П. Керамические строительные материалы с улучшенными теплоизоляционными свойствами // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 8. С. 32–36.
3. Лузин В. П., Корнилов А. В., Лузина Л. П. Улучшение теплоизоляционных свойств гипсовых материалов и изделий путем применения нетрадиционных минеральных наполнителей: труды XI Международного симпозиума. Часть 2. / Центр оперативной печати. Казань, 2010. С. 57–64.

4. Лыгина Т. З., Корнилов А. В. Применение природного и техногенного сырья в производстве строительных материалов и изделий (по материалам Международного совещания) // Строительные материалы. 2010. № 11. С. 60.
5. Голик В. И., Цидаев Т. С., Цидаев Б. С. Методика использования хвостов переработки некондиционного минерального сырья // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2012. № 12. С. 27–29.
6. Пак А. А. К вопросу использования техногенных отходов предприятий Мурманской области в ячеистых бетонах // Строительные материалы. Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2013. № 8. С. 18–19.
7. Oreshkin D. V., Chebotaev A. N., Perfilov V. A. Disposal of drilling Sludge in the production of building materials // Procedia Engineering III. 2015. P. 607–611.
8. Лыгина Т. З., Лузин В. П., Корнилов А.В. Многоцелевое использование техногенного нерудного сырья и получение из него новых видов продукции: материалы XXII Международной научно-технической конференции / Форт Диалог-Исеть. Екатеринбург, 2017. С. 67–71.
9. Lygina T., Kornilov A. Modern technological mineralogy – tool for evaluation of industrial minerals properties : Book of Papers. XIV Balkan Mineral Processing Congress. Volume I / Tuzla, 2011. P. 450–454.
10. Kazantseva Lidia K., Lygina Talia Z., Rashchenko Sergey V., Tsyplakov Dmitry S. Preparation of Sound-Insulating Lightweight Ceramics from Aluminosilicate Rocks with High CaCO₃ Content // The American Ceramic Society. 2015. P. 1–5.

Lygina T.Z. – doctor of geological and mineralogical sciences, professor

E-mail: lygtal52@mail.ru

Luzin V.P. – candidate of geological and mineralogical sciences

E-mail: technology-geolnerud@yandex.ru

Kornilov A.V. – doctor of technical sciences, associate professor

E-mail: anwakor55@mail.ru

CSRI of Geology of Industrial Minerals

The organization address: 420097, Russia, Kazan, Zinin st., 4

Technogenic waste of non-metallic raw materials in the building materials production

Abstract

Problem statement. The purpose of the work was to assess the possibility of using technical waste of non-metallic raw materials for building materials.

Results. The tails of enrichment of zircon-ilmenite sands have been investigated as a depleting additive of raw mixtures of building ceramics and aggregate for concretes and mortars. The possibility of extracting small-sized muscovite from tailings of enrichment of gold-bearing ores, glauconite from overburden rocks of the deposit of zeolite-containing raw materials was studied.

Conclusions. The significance of the results obtained for the construction industry lies in the expansion and reproduction of the raw materials base of the building materials industry through the use of technogenic polymineral raw materials (tails of enrichment of zircon-ilmenite sand of Umytyinskaya area and gold-bearing ores of the Olimpiadinskoye deposit, overburden rocks of the Tatar-Shatrashan deposit) and the development of resource-saving technologies. With the use of tails of enrichment of zircon-ilmenite sands, it is possible to obtain stone-concrete and wall marks for the strengths of M50, M75 and M150, mortars of M75 and M150 grades, ceramic bricks of M75-M250 grades. Muscovite concentrates correspond to the properties of small-sized mica of industrial type «Mica milled» and can be used to create special coatings, in the production of ceramics, construction solutions, paints, etc. Glauconite concentrates are suitable for the production of paints and volumetric staining of building materials.

Keywords: technogenic waste, non-metallic raw materials, processing and enrichment, building materials, physical properties.

References

1. Khajdarov R. A., Gajnullin R. I., Kornilov A. V., Korshunov A. N. Carbonate-containing technogenic waste for production of the porous building ceramics // Vestnik Kazan technological university. 2011. № 7. P. 288.
2. Luzin V. P., Kornilov A. V., Nikolaev K. G., Luzina L. P. Ceramic building materials with improved thermal insulation properties // Vestnik Kazan technological university. 2010. № 8. P. 32–36.
3. Luzin V. P., Kornilov A. V., Luzina L. P. Improving the thermal insulation properties of gypsum materials and products by using non-traditional mineral fillers: dig. of art. International XI Symposium. Part 2. / Centr operativnoy pechati. Kazan, 2010. P. 57–64.
4. Lygina T. Z., Kornilov A. V. The use of natural and technogenic raw materials in the production of building materials and products // Building materials. 2010. № 11. P. 60.
5. Golik V. I., Cidaev T. S., Cidaev B. S. A method of use of processing wastes of mineral raw materials // Building materials. 2012. № 12. P. 27–29.
6. Pak A. A. On the use of technogenic wastes of enterprises of the Murmansk region in cellular concrete // Building materials. 2013. № 8. P. 18–19.
7. Oreshkin D. V., Chebotaev A. N., Perfilov V. A. Disposal of drilling Sludge in the production of building materials // Procedia Engineering III. 2015. P. 607–611.
8. Lygina T. Z., Luzin V. P., Kornilov A. V. Multipurpose use of man-made non-metallic raw materials and obtaining new types of products from it: dig. of art. of the XXII International scientific-technical conference / Fort Dialog-Iset. Ekaterinburg, 2017. P. 67–71.
9. Lygina T., Kornilov A. Modern technological mineralogy – tool for evaluation of industrial minerals properties : Book of Papers. XIV Balkan Mineral Processing Congress. Volume I / Tuzla. 2011. P. 450–454.
10. Kazantseva Lidia K., Lygina Talia Z., Rashchenko Sergey V., Tsyplakov Dmitry S. Preparation of Sound-Insulating Lightweight Ceramics from Aluminosilikate Rocks with High CaCO₃ Content // The American Ceramic Society. 2015. P. 1–5.