

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЦВЕТНОЙ И ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ КАЗАХСТАНА В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

А.К. Кайракбаев, Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов

ТОО "Технопарк Zerek" учреждения Актюбинский университет им. С. Баишева, Республика Казахстан, г. Актобе, Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С.П. Королева, Самарский государственный экономический университет

Рассмотрены возможности получения керамических материалов на основе отходов цветной и черной металлургии без применения природных традиционных материалов. Исследована зависимость между количеством содержания "хвостов" обогащения полиметаллических руд, отходов обогащения хромитовых руд и физико-механическими свойствами керамических материалов на основе глинистой части "хвостов" гравитации циркон-ильменитовых руд. Модель зависимости строится на основании результатов фактического эксперимента и аналитически описывает зависимость результатов опытов. Проведенный регрессионный анализ позволяет получить математические модели, делающие возможным предсказание свойств керамических масс в точках, не вошедших в серию эксперимента. Получен керамический кирпич с высокими физико-механическими показателями на основе отходов цветной и черной металлургии без применения природных традиционных материалов.

Ключевые слова: керамический материал, глинистая часть "хвостов" гравитации, "хвосты" обогащения полиметаллических руд, отходы обогащения хромитовых руд, экология, температура обжига, физико-механические показатели

Use of Waste of Non-Ferrous and Ferrous Metallurgy of Kazakhstan in the Production of Ceramic Materials

A.K. Kairakbaev, E.S. Abdrakhimova, V.Z. Abdrakhimov

Technopark Zerek of Aktobe University named after S. Baishev, Republic of Kazakhstan, Aktobe, Samara State Aerospace University, 443086 Samara, Russia, Samara State University of Economics, 443090 Samara, Russia

The paper is devoted to the production of ceramic materials based on waste of non-ferrous and ferrous metallurgy without the use of natural traditional materials. The dependence between the amount of "tails" content of enrichment of polymetallic ores, chromite ore dressing wastes and the physical and mechanical properties of ceramic materials based on the clayey part of the "tails" of gravity of zircon-ilmenite ores was investigated. The dependence model is constructed on the basis of the results of the actual experiment and analytically describes the dependence of the experimental results. The regression analysis allows to obtain mathematical models that make it possible to predict the properties of ceramic masses at points not included in the series of experiments. Ceramic bricks with high physical and mechanical properties were obtained on the basis of waste from non-ferrous and ferrous metallurgy without the use of natural traditional materials.

Key words: ceramic material, clayey part of the "tails" of gravity, tails of enrichment of polymetallic ores, waste of chromite ore dressing, ecology, calcination temperature, physical and mechanical properties

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-06-12-16

По данным Министерства охраны окружающей среды Республики Казахстан, на сегодняшний день на территории республики уже накоплено около 20 млрд т твердых отходов, из которых 70 % приходится на горные предприятия, 18 % — на обогати-

тельные фабрики, а оставшееся — на металлургические предприятия [1–4].

Длительное хранение отходов черной и цветной металлургии в отвалах и "хвостохранилищах" способствует попаданию вредных веществ и ионов тяжелых металлов в воду и почву [5–9].

Цель работы — получение керамических материалов на основе отходов цветной и черной металлургии без применения природных традиционных материалов.

Сырьевые материалы

В настоящей работе в качестве глинистой составляю-

шей для получения керамических материалов использовалась глинистая часть "хвостов" гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ). ГЦИ Караоткельского месторождения Восточного Казахстана образуется после дезинтеграции и грохочения руды в виде пульпы влажностью 37–45 %, цвет от светло-желтого до розового, плотность 2,36–2,42 г/см³. По существу, представляет собой тугоплавкую глину, но имеет сложный минеральный состав, включающий, в отличие от традиционных тугоплавких глин, более 10 минералов, и имеет повышенное содержание оксида железа ($Fe_2O_3 > 5 \%$), число пластичности 22–25 [9]. Химический состав исследуемых компонентов приведен в табл. 1.

"Хвосты" обогащения полиметаллических руд — отвальный продукт Лениногорского полиметаллического комбината Восточно-Казахстанской области. Гранулометрический состав "хвостов" позволяет их вводить в шихту без предварительного дробления и отсева, насыпная плотность 1300 кг/м³. Минералогический состав представлен следующими минералами: кварцем, кальцитом, полевым шпатом, примесью гидрослюда и каолинита.

Проведенные авторами исследования [10, 11] показали возможность применения "хвостов" обогащения в качестве плавня (для снижения температуры обжига) при производстве керамических

Таблица 1. Химический состав компонентов
Table 1. The chemical composition of the components

Компоненты	Содержание оксидов, % по массе							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	R ₂ O*	п.п.п.**
Глинистая часть "хвостов" гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ)	58,74	21,39	6,21	1,76	1,22	–	1,82	7,34
"Хвосты" обогащения полиметаллических руд	76,72	9,19	4,44	1,45	1,85	–	4,10	1,42
Отходы обогащения хромитовых руд	28,17	2,37	8,64	2,24	32,8	12,68	1,4	11,7

*R₂O = Na₂O + K₂O; **п.п.п. – потери при прокаливании.

материалов. Химический состав "хвостов" обогащения представлен в табл. 1. В качестве отощителя для сокращения времени сушки керамического материала использовались отходы обогащения хромитовых руд. Отходы обогащения хромитовых руд (кусковые) образуются как результат процесса обогащения в тяжелых средах, при котором выделяется хвостовой продукт, представляющий собой пустую породу, непригодную для дальнейшей переработки. Частично эти отходы размещаются на специальных отвалах, частично — в выработанном пространстве карьера. Данные отходы образуются на Донском комбинате (г. Хромтау, Актюбинская область), который основан в 1938 г. на базе Южно-Кемпирсайских месторождений хромитовых руд. Хромсодержащие отходы складировались в отвалах, образуя техногенные месторождения, и являются источником загрязнений бассейнов рек и водоемов, ухудшая экологи-

ческую обстановку регионов их местонахождения. Кемпирсайские месторождения хромитовых руд по подтвержденным запасам занимают второе место в мире, а по высокому качеству руды не имеют аналогов в мире (2 место после ЮАР, однако в рудах Кемпирсайских месторождений более высокий процент хрома, нежели в месторождениях ЮАР).

Минералогический состав представлен следующими основными минералами: кварцем (SiO₂), пироксеном — Ca(Mg, Fe)[Si₂O₆]; эпидотом Ca₂(Al, Fe)₃O(OH)[SiO₄][Si₂O₇]; ц о и з и т о м (Ca₂Al₃O)(OH)[SiO₄][Si₂O₇]; хромшпинелью (Mg, Fe) (Cr, Al, Fe)₂O₄ и др. В составе отходов обогащения хромитовых руд обнаружены следующие основные соединения: Ca₆Al₄Cr₂O₅; K(Cr, Ti, Fe, Mg)₁₂O₁₄; Ca₅(OH)(Cr₂O₄)₃; Na₂Ca₂Si₂(Cr₂O₃)₅; (Mg, Fe)(Cr, Al)₂O₄; MgO; CaCO₃; Mg₂CO₃; Ca₂MgAlFeO₆; K₂Ca(CO₃)₂.

Химический состав отходов обогащения представлен в табл. 1.

Таблица 2. Содержание отходов в различных составах керамических масс
Table 2. The content of waste in various compositions of ceramic masses

Компоненты	Состав, % по массе						
	1	2	3	4	5	6	7
Глинистая часть "хвостов" гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ) — X ₁	80	70	60	50	40	30	25
"Хвосты" обогащения полиметаллических руд — X ₂	15	20	27	35	40	45	48
Отходы обогащения хромитовых руд — X ₃	5	10	13	15	20	25	27

Таблица 3. Физико-механические свойства образцов разного состава
Table 3. Physico-mechanical properties of samples of different composition

Показатель	Составы						
	1	2	3	4	5	6	7
Прочность, МПа:							
при сжатии	16,5	16,9	17,4	17,8	18,5	18,7	19,4
при изгибе	3,2	3,4	3,7	3,8	4,1	4,3	4,5
Морозостойкость, циклы	36	38	41	44	47	48	51
Водопоглощение, %	10,2	10,0	9,5	9,1	8,8	8,4	8,1
Плотность, кг/м ³	1640	1650	1660	1680	1690	1720	1780
Теплопроводность, Вт/(м·°С)	0,39	0,41	0,43	0,45	0,47	0,49	0,51
Термостойкость, теплосмены	4	6	8	11	13	15	16

Экспериментальная часть

Для изучения влияния "хвостов" обогащения полиметаллических руд (X₂) и отходов обогащения хромитовых руд (X₃) на физико-механические показатели керамических материалов были исследованы составы, приведенные в табл. 2.

Керамическую массу для получения кирпича изготавливали из составов, представленных в табл. 2. Компоненты измельчали до прохождения сквозь сито № 063, после чего тщательно перемешивали и полученную шихту увлажняли до влажности 20–22 %. Из увлажненной шихты пластическим способом формовали образцы в натуральную величину кирпича размером 120×250×65 мм.

Сформованные образцы высушивали до остаточной влажности не более 5 %. Высушенные керамические образцы обжигали при температуре 1050 °С. Изотермическая выдержка теплоизоляционного кирпича при конечной температуре 1–1,5 ч. Физико-механические свойства обожженных керамических кирпичей представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, с повышением в керамической массе содержания "хвостов" обогащения полиметаллических руд и отходов обогащения хромитовых руд основные показатели (прочность,

морозостойкость, термостойкость) повышаются. При проведении экспериментов такие показатели, как давление прессования и температура обжига, не изменяли своих значений, поэтому влияния на полученные результаты они не оказывали. Таким образом, определяющим фактором качества образца является показатель — процентное содержание отходов обогащения.

В настоящей работе использовался регрессионный анализ [12], который позволяет получить знания о ранее неизвестных связях и закономерностях и подобрать обоснованные уравнения. Регрессионный анализ проводился (на основные показатели керамического кирпича) в пять этапов:

- на первом этапе анализировалось влияние содержания отходов обогащения хромитовых руд и "хвостов" обогащения полиметаллических руд на прочность при сжатии керамического кирпича;
- на втором этапе анализировалось влияние содержания отходов обогащения хромитовых руд и "хвостов" обогащения полиметаллических руд на прочность при изгибе керамического кирпича;
- на третьем этапе анализировалось влияние содержания отходов обогащения хромитовых руд и "хвостов" обогащения полиметаллических

руд на морозостойкость керамического кирпича;

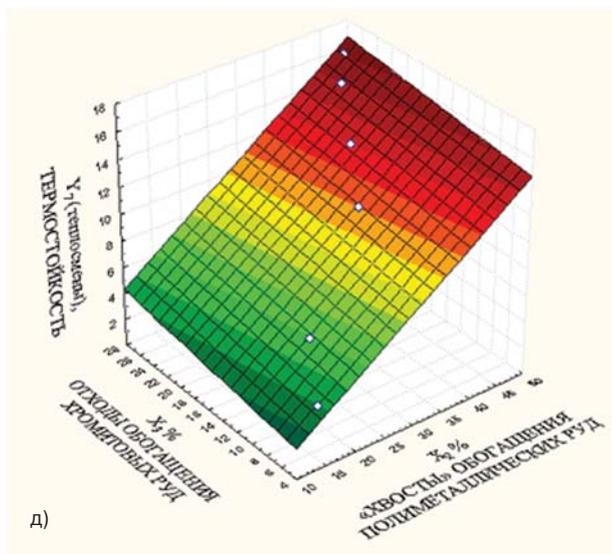
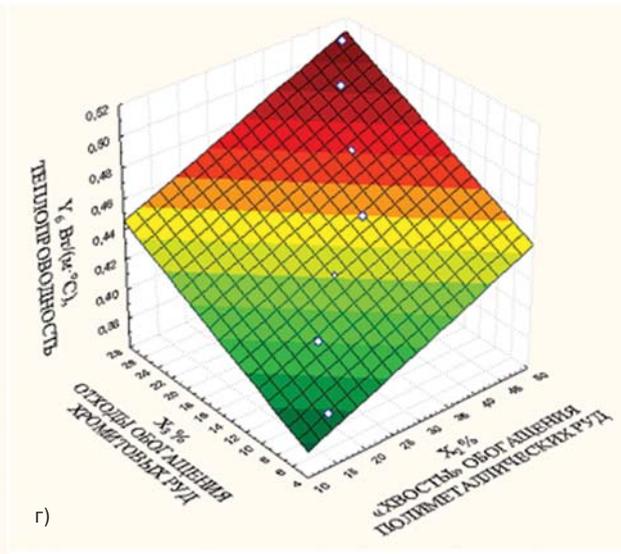
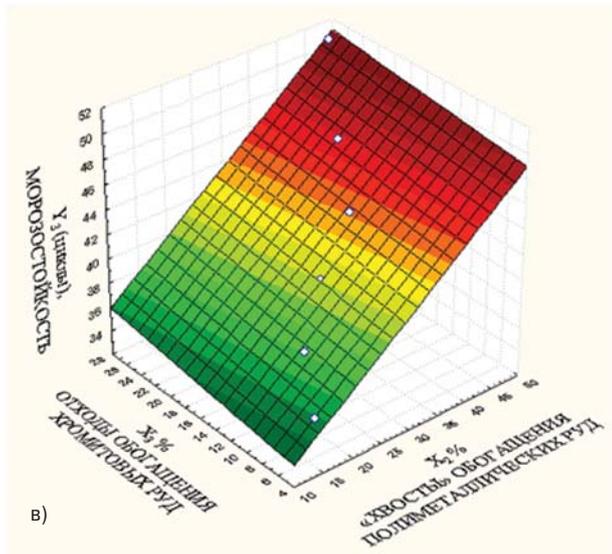
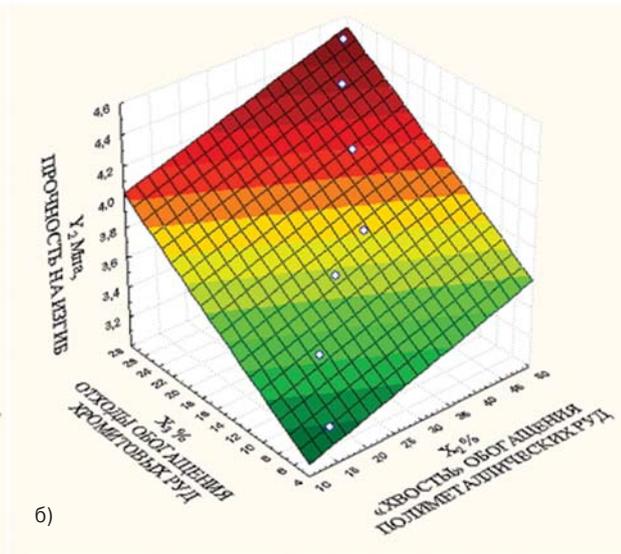
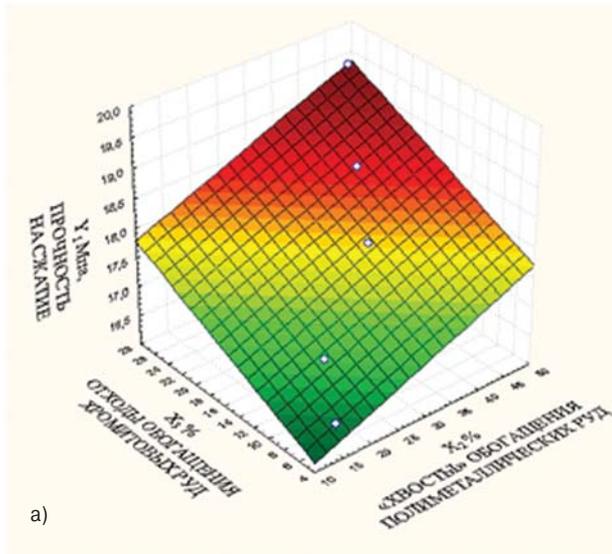
- на четвертом этапе анализировалось влияние содержания отходов обогащения хромитовых руд и "хвостов" обогащения полиметаллических руд на теплопроводность керамического кирпича;

- на пятом этапе анализировалось влияние содержания отходов обогащения хромитовых руд и "хвостов" обогащения полиметаллических руд на термостойкость керамического кирпича.

Графики полученных зависимостей и экспериментальные данные представлены на рисунке, а-д.

Выводы

Исследована зависимость между количеством содержания "хвостов" обогащения полиметаллических руд, отходов обогащения хромитовых руд и физико-механическими свойствами керамических материалов на основе глинистой части "хвостов" гравитации циркон-ильменитовых руд. Построены модели зависимости на основании результатов фактического эксперимента, которые аналитически описывают результаты опытов. Получен керамический кирпич на основе отходов цветной и черной металлургии без применения природных традиционных материалов с высокими физико-механическими показателями.



Зависимость прочности при сжатии (а) и изгибе (б), морозостойкости (в), теплопроводности (г) и термостойкости (д) керамического кирпича от содержания отходов обогащения хромитовых руд и "хвостов" обогащения полиметаллических руд

Dependence of compressive strength (a) and bending (b), frost resistance (c), thermal conductivity (g) and heat resistance (e) of ceramic brick on the content of enrichment waste of chromite ores and "tailings" of enrichment of polymetallic ores

Работа выполнена в рамках реализации научно-технического проекта, одобренного к грантовому финансированию на 2018–2020 годы Национальным научным советом Республики Казахстан по направлению науки "Рациональное использование природных ресурсов, в том числе водных ресурсов, геология, переработка, новые материалы и технологии, безопасные изделия и конструкции". Договор на грантовое финансирование № 177 от 15 марта 2018 года, ИРН 05131501.

Литература

1. **Национальный доклад** о состоянии окружающей среды и об использовании природных ресурсов Республики Казахстан за 2016. [Электронный ресурс]. URL: <http://ecogofond.kz> (дата обращения 06.07.2018).
- 2 **Такежанов С.Т., Ерофеев И.Е.** Концепция "Комплекс" технико-экономического развития цветной металлургии Казахстана. Алматы, Изд-во "Кітап", 2001. 136 с.
3. **Даулетбаков Т.С., Досмухамедов Н.К., Дюсембаев И.Н.** Экологическая безопасность и ресурсосбережение в цветной металлургии. *Новости науки Казахстана: Научно-технический сборник*. 2011. № 2(109). С. 42–45.
4. **Boltakova N.V., Faseeva G.R., Kabirov R.R. et al.** Utilization of inorganic industrial wastes in producing construction ceramics. Review of Russian experience for the years 2000–2015. *Waste Management*. 2017. Vol. 60. P. 230–246.
5. **Imangazin M.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z., Kairakbaev A.K.** Innovative Directions for Utilization of Ferrous Metallurgy Waste in Ceramic Brick Production. *Metallurgist*. 2017. Vol. 61. Iss. 1–2. P. 111–115.
6. **Беспалова К.В.** Оценка экологического состояния, региональное нормирование и плата за загрязнение водных объектов. *Вестник Самарского государственного экономического университета. Специальный выпуск*. 2014. С. 66–73.
7. **Menezes R.R., Santana L.N.L., Neves G.A., Ferreira H.C.** Recycling of Mine Wastes as Ceramic Raw Materials: An Alternative to Avoid Environmental Contamination. *Environmental Contamination*. 2012. 220 p.
8. **Khondoker Mahbub Hassan, Kensuke Fukushi, Kazi Turikuzzaman, Moniruzzaman S.M.** Effects of using arsenic–iron sludge wastes in brick making. *Waste Management*. 2014. Vol. 34. Iss. 6. P. 1072–1078.
9. **Loryuenyong Vorrada, et al.** Effects of recycled glass substitution on the physical and mechanical properties of clay bricks. *Waste Management*. 2009. Vol. 29(10). P. 2717–2721.
10. **Патент №2292319 РФ, МПК С04В 33/132.** Керамическая масса для получения кислотоупоров. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З.; заявитель и патентообладатель Самарский государственный архитектурно-строительный университет; заявл. 30.05.2005; опубл. 27.01.2007. Бюл. 3.
11. **Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С.** Физико-химические методы исследования минерального состава и структуры пористости глинистой части "хвостов" гравитации циркон-ильменитовых руд. *Новые огнеупоры*. 2011. № 1. С. 10–16.
12. **Devore Jay L.** Probability and Statistics for Engineering and the Sciences. 9th ed. California Polytechnic State University. San Luis Obispo. 2014.

References

1. **Natsional'nyi doklad** o sostoyanii okruzhayushchei sredy i ob ispol'zovanii prirodnykh resursov Respubliki Kazakhstan za 2016. [Elektronnyi resurs]. URL: <http://ecogofond.kz> (data obrashcheniya 06.07.2018).
- 2 **Takezhanov S.T., Erofeev I.E.** Kontsepsiya "Kompleks" tekhniko-ekonomicheskogo razvitiya tsvetnoi metallurgii Kazakhstana. Almaty, Izd-vo "Kitap", 2001. 136 s.
3. **Dauletbaev T.S., Dosmukhamedov N.K., Dyusembaev I.N.** Ekologicheskaya bezopasnost' i resurssoberezhenie v tsvetnoi metallurgii. *Novosti nauki Kazakhstana: Nauchno-tekhnicheskii sbornik*. 2011. № 2(109). S. 42–45.
4. **Boltakova N.V., Faseeva G.R., Kabirov R.R. et al.** Utilization of inorganic industrial wastes in producing construction ceramics. Review of Russian experience for the years 2000–2015. *Waste Management*. 2017. Vol. 60. P. 230–246.
5. **Imangazin M.K., Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z., Kairakbaev A.K.** Innovative Directions for Utilization of Ferrous Metallurgy Waste in Ceramic Brick Production. *Metallurgist*. 2017. Vol. 61. Iss. 1–2. P. 111–115.
6. **Bespalova K.V.** Otsenka ekologicheskogo sostoyaniya, regional'noe normirovanie i plata za zagryaznenie vodnykh ob'ektov. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo ekonomicheskogo universiteta. Spetsial'nyi vypusk*. 2014. S. 66–73.
7. **Menezes R.R., Santana L.N.L., Neves G.A., Ferreira H.C.** Recycling of Mine Wastes as Ceramic Raw Materials: An Alternative to Avoid Environmental Contamination. *Environmental Contamination*. 2012. 220 p.
8. **Khondoker Mahbub Hassan, Kensuke Fukushi, Kazi Turikuzzaman, Moniruzzaman S.M.** Effects of using arsenic–iron sludge wastes in brick making. *Waste Management*. 2014. Vol. 34. Iss. 6. P. 1072–1078.
9. **Loryuenyong Vorrada, et al.** Effects of recycled glass substitution on the physical and mechanical properties of clay bricks. *Waste Management*. 2009. Vol. 29(10). P. 2717–2721.
10. **Patent №2292319 RF, МПК S04V 33/132.** Keramicheskaya massa dlya polucheniya kislotouporov. Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z.; zayavitel' i patentoobladatel' Samarskii gosudarstvennyi arkhitekturno-stroitel'nyi universitet; zayavl. 30.05.2005; opubl. 27.01.2007. Byul. 3.
11. **Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S.** Fiziko-khimicheskie metody issledovaniya mineral'nogo sostava i struktury poristosti glinistoi chasti "khvostov" gravitatsii tsirkon-il'menitovykh rud. *Novye ogneupory*. 2011. № 1. S. 10–16.
12. **Devore Jay L.** Probability and Statistics for Engineering and the Sciences. 9th ed. California Polytechnic State University. San Luis Obispo. 2014.

A.K. Kairakbaev – канд. физ.-мат. наук, профессор, ТОО "Технопарк Зерек" учреждения Актюбинский университет им. С. Баишева, Республика Казахстан, г. Актобе, ул. Бр. Жубановых 302а, e-mail: kairak@mail.ru • Е.С. Абдрахимова – канд. техн. наук, доцент, Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С.П. Королева, 443086 Россия, г. Самара, ул. Московское шоссе 34, e-mail: 3375892@mail.ru • В.З. Абдрахимов – д-р техн. наук, профессор, Самарский государственный экономический университет, 443090 Россия, г. Самара, ул. Советской Армии 141, e-mail: 3375892@mail.ru

A.K. Kairakbaev – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Technopark Zerek of Aktobe University named after S. Baishev, Republic of Kazakhstan, Aktobe, Zhubanov Brothers Str. 302a, e-mail: kairak@mail.ru e-mail: kairak@mail.ru • E.S. Abdrakhimova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Samara State Aerospace University, 443086 Russia, Samara, Moscovskoe sh. 34, e-mail: 3375892@mail.ru • V.Z. Abdrakhimov – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Samara State University of Economics, 443090 Russia, Samara, ul. Sovetskoi Armii 141, e-mail: 3375892@mail.ru