

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ СИЕНИТОВ И ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ С ЦЕЛЬЮ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Лебедева Г.А., Ильина В.П., Скамницкая Л.С.

Институт геологии Карельского НЦ РАН, г. Петрозаводск

Ельтозерский массив щелочных сиенитов расположен в северной Карелии в 35 км к северо-западу от станции Лоухи Октябрьской железной дороги.

В минеральном составе сиенитов преобладают полевые шпаты, составляющие 72–75% (микроклин, альбит, олигоклаз), кроме того, присутствуют нефелин (3–4%), железосодержащие силикаты (амфиболы, слюды, пироксены), титано-магнетит, магнетит, гематит, акцессории (сфен, гранат, апатит, карбонат).

В результате ранее проведенных исследований установлено, что нефелин-полевошпатовый концентрат, полученный при магнитном обогащении породы, пригоден для производства бытового фарфора и фаянса, электрокерамики, облицовочной и санитарно-технической керамики, тарного стекла, абразивов, керамогранитной плитки [1, 2].

По заказу ЗАО "Транском" в период с 2002 по 2004 г. была осуществлена геологическая разведка Северной части месторождения по оценке сырья для производства керамо-гранитной плитки. Запасы по месторождению утверждены протоколом № 14-04 ТКЗ при Управлении МПР России по Карелии в количестве 4, 3 млн.т по категории C₁+C₂.

При обогащении сиенитов образуется более 50% отходов, к которым относятся магнитная фракция и шлам (фракция –0,1мм). Минеральный состав пробы нефелинового сиенита и отходов обогащения, так же, как и материалов, полученных при технологических исследованиях, определен с помощью рентгенофазного анализа (РФА) на автоматическом дифрактометре ДРОН-3М, 40 kV, 25 mA, на медном излучении в области углов 2θ 5–75°. Дифрактограммы исследованного сырья представлены на рис. 1, химические составы в табл. 1.

Магнитная фракция содержит повышенное количество магнетита и гематита, а также железистых силикатов (слюд, амфиболов). По химическому составу исходный щелочной сиенит и шлам достаточно близки. Отличием состава шлама является меньшая кислотность (на 4%) и незначительное повышение содержания оксидов железа (на 2%). Магнитная фракция существенно отличается по химическому составу от сиенита и шлама: содержит значительно меньше SiO₂ и Al₂O₃ и намного больше оксидов железа (19%) (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав щелочных сиенитов и отходов обогащения

Оксиды, масс %	Щелочной сиенит	Шлам, –0,1мм	Магнитная фракция
SiO ₂	58,08	54,03	46,15
TiO ₂	0,71	0,8	2,60
Al ₂ O ₃	19,05	18,63	12,33
Fe ₂ O ₃	17,2	2,67	7,00
FeO	3,10	4,24	12,12
MnO	0,14	0,2	0,63
MgO	0,90	1,38	2,50
CaO	2,27	3,37	6,71
Na ₂ O	6,6	6,50	4,12
K ₂ O	6,58	5,62	4,34
H ₂ O	0,11	0,10	0,27
П.п.п.	0,47	1,67	1,00
P ₂ O ₅	0,31	0,53	0,12

На основании изучения вещественного состава продуктов обогащения сиенитов определены направления технологических исследований с целью получения на их основе керамических, стеклокристаллических и стекломатериалов.

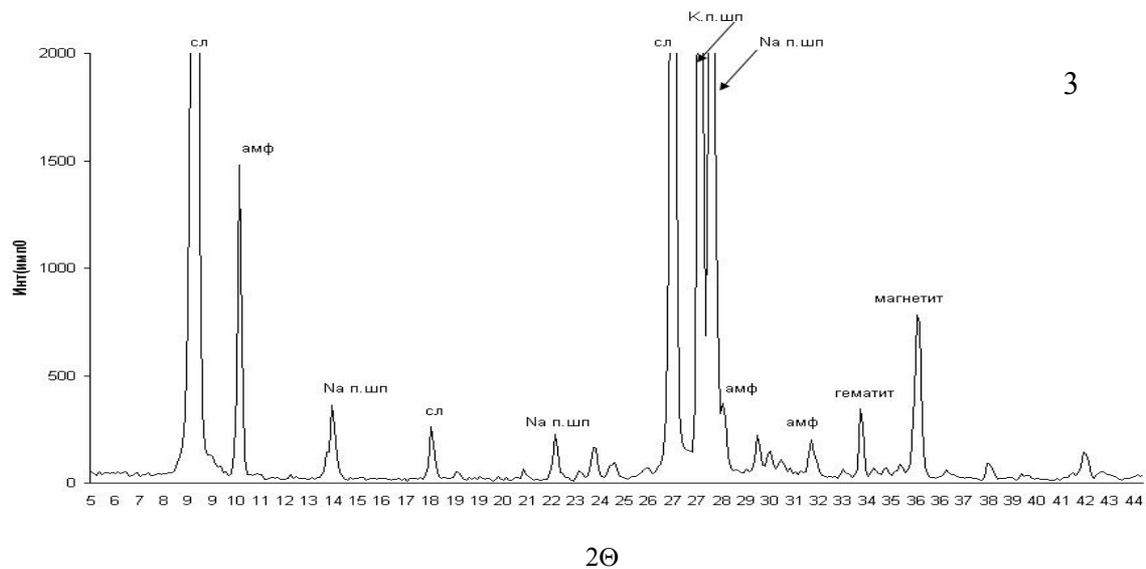
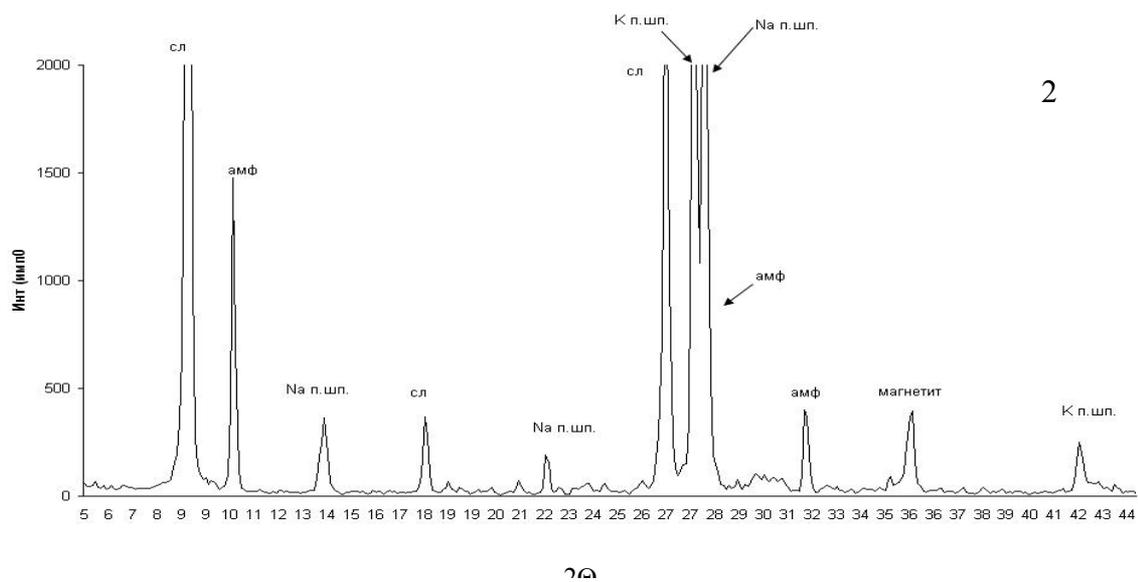
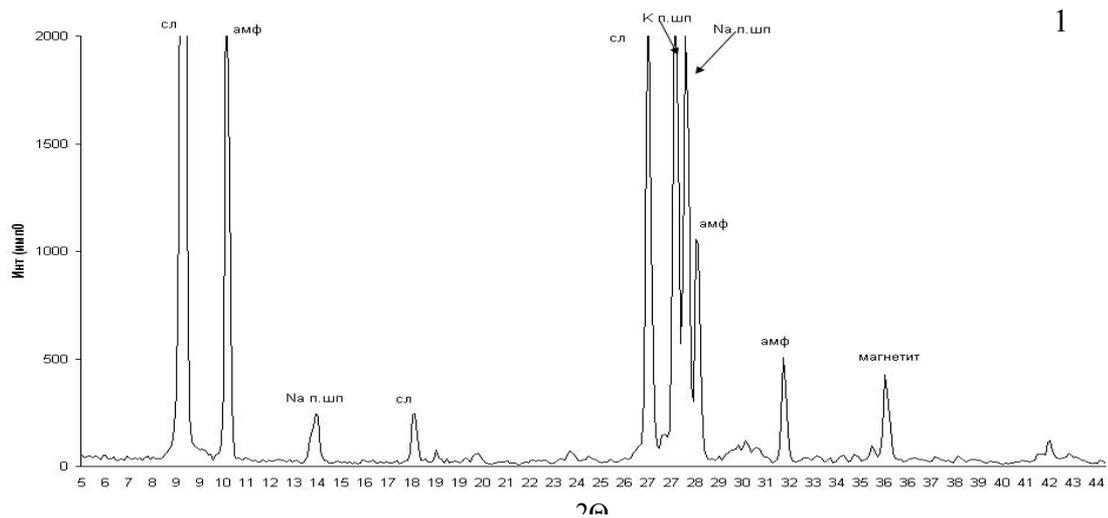


Рис. 1. Дифрактограммы щелочного сиенита (1), шлама (2), магнитной фракции (3)

Керамическая плитка

Для выяснения возможности применения техногенного сырья продуктов обогащения (магнитная фракция, шлам) нефелиновых сиенитов месторождения Елетьозеро в составе керамической плитки исследовано влияние этого сырья на физико-механические свойства изделий и проведено сравнение со свойствами образцов из массы, применяемой Никольским керамическим заводом.

Основной целью исследования явилось снижение количества компонентов в керамических массах.

Магнитная фракция, представленная тонкоизмельченным порошком (менее 0,5 мм) и шлам (фракция –0,1 мм) использованы в качестве плавня, обеспечивающего спекание масс. Пластифицирующим компонентом является кембрийская глина Чекаловского месторождения, применяемая Никольским заводом для изготовления керамической плитки.

Подготовка опытных масс осуществлялась по общепринятой технологии включающей: сушку, измельчение, просеивание, взвешивание и перемешивание компонентов в лабораторной шаровой мельнице до остатка на сите 0,063–1,5%. После суточного вылеживания рабочая влажность массы составляла 18–20%. Для определения свойств формовались плитки размером 50 × 50 × 8 мм.

Плитки подвергались предварительной сушке при 105°C, а затем обжигались в лабораторной силитовой печи КО – 14 при 900–1100°C, с интервалом 50°C. Средняя скорость подъема температуры составляла 2-3 град/мин, выдержка образцов в печи при достижении необходимой температуры – 40 мин. Образцы охлаждались вместе с печью.

По ГОСТ 6141-91 («Плитки керамические облицовочные для внутренней облицовки стен») водопоглощение плиток не должно превышать 16% (п. 2.10), а средняя величина предела прочности при изгибе должна быть не менее 12 Мпа (п.2.11). По ГОСТ 6787-80 («Плитки керамические для полов»)– водопоглощение не более 3,8%, потери в массе при истирании не более 0,07 г/см².

Кембрийские глины характеризуются пелитовой и алевро-пелитовой структурой, слоистой и массивной текстурой. По минеральному составу они относятся к типу полиминеральных, существенно гидрослюдистых глин и состоят из кварца, гидрослюд, хлорита, полевого шпата. Механический и химический состав глин однородный [3]. Исследованы свойства двухкомпонентных масс, включающих кембрийскую глину и 30% магнитной фракции (масса 1) или шлама (масса 2) (табл. 2).

Таблица 2

Составы масс керамических плиток

Сырье	Составы керамических масс, (мас. %)			
	1	2	3	4 (масса завода Никольский)
Глина Чекаловская	70	70	70	63
Магнитная фракция	30	–	20	–
Шлам	–	30	–	–
Кварцевый песок	–	–	10	17
Каолин Просяновский	–	–	–	16
Известняк	–	–	–	6

Количество плавня (30%) принято как оптимальное по опыту работ и литературным источникам [3]. В таблице 3 представлены свойства керамических масс.

Таблица 3

Свойства керамических плиток

Свойства	Номера плиточных масс			
	1	2	3	4
Усадка, % При температуре, °С : 100	900	6,30	5,60	6,1
	950	5,00	6,40	6,00
	1000	7,00	8,20	6,40
	1050	9,80	8,40	8,50
	1100	11,20	8,93	10,00
		11,80	9,87	10,6
Водопоглощение, % При температуре, °С : 950	1050	16,03		14,63
	1100	5,96	13,71	3,78
		2,35	13,67	3,11
Прочность при изгибе, МПа При температуре, °С : 1050				
	1100	29,05	23,63	29,92
		31,10	33,25	29,11
				28,35

Установлено, что общая усадка плиточных масс до 1100°C равномерно повышается, что свидетельствует об улучшении их спекания. Это обуславливает снижение водопоглощения и увеличение механической прочности при конечной температуре обжига. Таким образом, оптимальной температурой обжига плиток можно считать 1050–1100°C.

При оптимальных составах и температуре плитки с использованием магнитной фракции (масса 1) имеют значительно меньшее водопоглощение – 2,35% по сравнению с плитками, содержащими шлам (масса 2) – 13,67% и с плитками (масса 4) Никольского завода (6,63%). Очевидно, это является следствием лучшей спекаемости за счет большего количества стеклофазы. Различий в общей усадке и механической прочности плиток массы 1 и заводской массы не наблюдается.

Проведено сравнение физико-механических свойств плиток, содержащих продукты обогащения нефелиновых сиенитов, в соответствии с требованиями ГОСТ 6141-91 и ГОСТ 6787-80.

По водопоглощению (2,35%) плитки, содержащие магнитную фракцию и кембрийскую глину, соответствуют требованиям ГОСТ 6787-80 (не более 3,8%) только при 1100°C, а при 1050°C значительно выше необходимого показателя (5,96%). Добавка кварцевого песка в количестве 10% в массе 3, позволяет снизить водопоглощение при 1050°C до 3,78%, что находится в пределах требования ГОСТ 6787-80.

Плитки со шламом имеют большее водопоглощение по сравнению с заводской массой (на 25% при 1050° и в 2 раза при 1100°C), но находятся в пределах требования ГОСТ 6141-91 (до 16%) для облицовочной плитки.

Таким образом, применение магнитной фракции в качестве плавня способствует получению керамической плитки с низким водопоглощением (менее 3,8%) и высокой механической прочностью, что соответствует требованиям к плиткам для полов. Плитки с применением шлама соответствуют по водопоглощению и прочности ГОСТ 6141-91 для облицовочной плитки.

Декоративные стекломатериалы

Нефелиновый сиенит и шлам исследованы в качестве сырья для получения декоративных глушеных стекол.

Ранее было установлено, что маложелезистое алюмосиликатное сырье в сочетании с титаносодержащими компонентами при плавлении и последующим охлаждением застывает в виде непрозрачных и полупрозрачных глушеных стекол с огненно-полированной поверхностью, с полосчатой окраской [4]. Причиной глушения являются процессы расслоения в расплавах при температурах выше и ниже ликвидуса (стабильная и метастабильная ликвация), обусловленные структурной несовместимостью алюмосиликатных и титаносиликатных комплексов [5].

На основе нефелиновых сиенитов и шламов в лабораторных условиях Института геологии разработаны составы и получены образцы глушеных стекол. Технологические свойства (температура плавления, вязкость) и цвет стекол из шлама и нефелинового сиенита близки. Укрупненные испытания проведены в (ЛТИ) с использованием пробы щелочного сиенита. Шихты плавил в печи, работающей на жидком моторном топливе в кварцевых тиглях объемом 3-4 литра при 1500–1550°C. Получены плитки размером 8×12×1 см с огненно-полированной поверхностью и полосчатой окраской в синих, голубых, бежевых и других тонах с высокой химической стойкостью в кислотах (96–99,8%), щелочи, (NaOH – 97,3%), и воде.

Глушеное стекло может быть использовано в качестве декоративно-подделочного (при ручной выработке) и облицовочного материала (при непрерывном поточно-механизированном производстве).

Каменное литье

Отходы обогащения (магнитная фракция) исследованы в качестве железистой добавки при получении каменного литья на основе пироксенового порфирита (месторождение Хавчозеро).

По химическому составу порфирит относится к полю первичной кристаллизации пироксена, этим обусловлена низкая скорость объемной кристаллизации расплава в отсутствие нуклеаторов [6]. Использование порфирита в цехе каменного литья Кондопожского завода камнелитых изделий и минерального сырья (КИМС) показало, что скорость кристаллизации расплава является оптимальной для получения крупногабаритного каменного литья, но недостаточна для мелкогабаритных плиточных изделий. Малогабаритное литье получают из более железистых расплавов, относящихся к полю первичной кристаллизации магнетита.

Магнетит, выделяющийся в качестве 1-й фазы с высокой скоростью, образует центры кристаллизации пироксена, что способствует быстрой кристаллизации и затвердеванию отливок.

В лабораторных условиях исследовано влияние добавки 30–50% магнитной фракции на кристаллизацию расплава пироксенового порфирита.

Шихты плавят в силитовой печи КО-14 при 1350°C 2,5 ч в тиглях объемом 50 мл. Каменное литье получают при охлаждении тиглей с расплавом от температуры плавления до комнатной со средней скоростью 100 град/ч. Стеклогранулят получен при резкой закалке расплава (отливкой в воду) от температуры плавления. Фазовый состав сырья и каменного литья определен с помощью рентгенофазового анализа и оптической микроскопии, измерения магнитной восприимчивости. Относительное изменение степени кристалличности каменного литья оценивали по значениям плотности методом гидростатического взвешивания. Результаты исследований даны в табл. 4.

Таблица 4

Характеристика каменного литья и стеклогранулята

№ сост.	Состав шихты	Каменное литье			$\alpha \cdot 10^{-3}$ стеклогран-а
		$\alpha \cdot 10^{-3}$	Плотность кг/м ³	Микроструктура	
1	Пироксеновый порфирит	1,9	2,78	Стекло с редкими сферолитами пироксена	0,045
2	Порфирит (70%)+отходы обогащения сиенитов (30%)	1,6	2,82	Сферолиты пироксена в тонкозернистой магнетит-пироксеновой массе	1,5
3	Порфирит (60%)+отходы обогащения сиенитов (40%)	2,6	2,86	Сферолиты пироксена с точечными кристаллами Мт в центре	8
4	Порфирит (50%)+отходы обогащения сиенитов (50%)	8,4	2,94		

Эксперименты показали, что расплав пироксенового порфирита застывает в виде стекла с редкими сферолитами пироксена-авгита (рис. 2а), стеклогранулят имеет парамагнитные свойства. Расплав, содержащий 30% отходов обогащения щелочных сиенитов, объемно кристаллизуется без ведения нуклеаторов, но имеет неравномернозернистую структуру (рис. 2б) вследствие недостаточного количества центров кристаллизации.

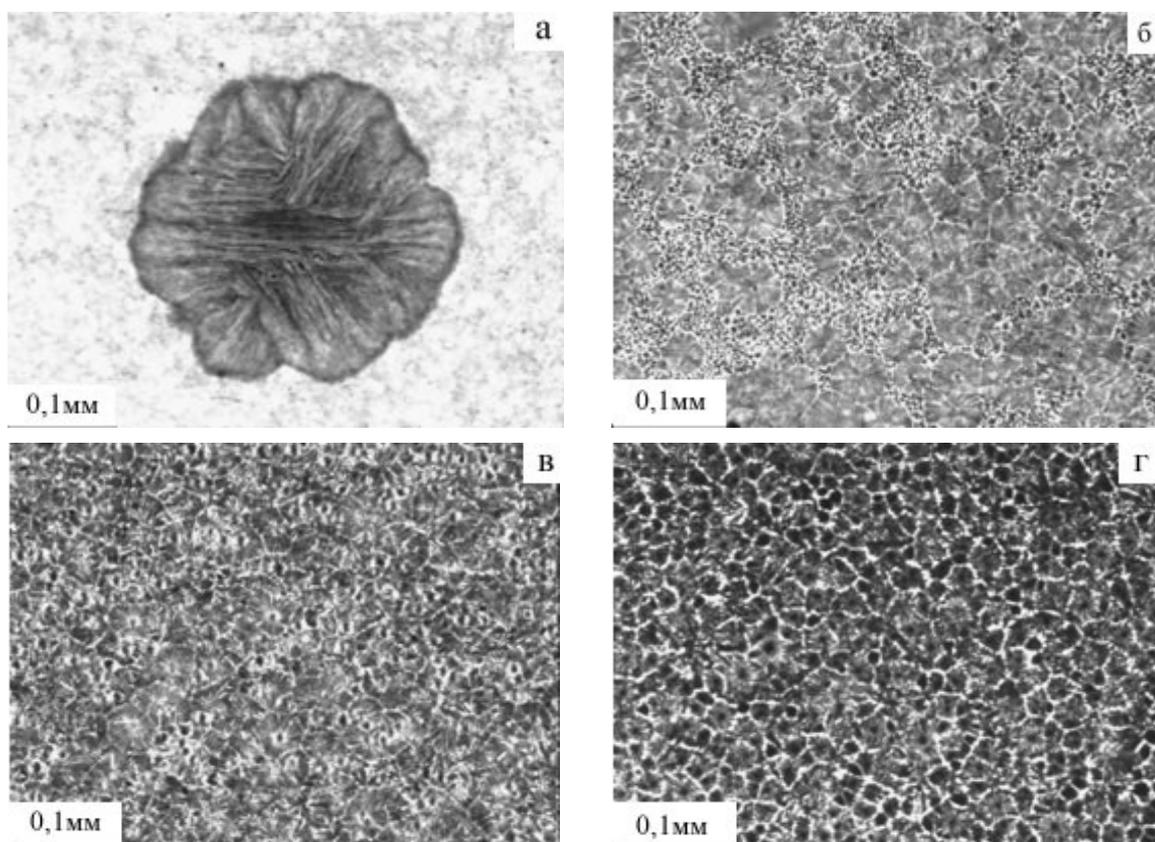


Рис. 2. Микроструктура каменного литья из сырья различного состава: а – пироксеновый порфирит, б – порфирит (70%) + отходы обогащения щелочных сиенитов (30%), в – порфирит (60%) + отходы обогащения щелочных сиенитов (40%), г – порфирит (50%) + отходы обогащения щелочных сиенитов (50%)

Гранулят имеет слабо выраженные ферромагнитные свойства, что свидетельствует о частичном выделении зародышей магнетита уже в процессе закалки расплава.

При содержании 40–50% отходов резко повышается α гранулята и наблюдается равномерная объемная кристаллизация расплава за счет образования большого числа магнетитовых центров (рис. 2в,г), α каменного литья также увеличивается. Эти свойства характерны для составов, относящихся к полю первичной кристаллизации магнетита.

Таким образом, хвосты обогащения щелочных сиенитов способствуют повышению скорости объемной кристаллизации петругигических расплавов и поэтому являются перспективной добавкой при производстве средне- и мелкогабаритного каменного литья. Количество добавки должно определяться составом основного сырья и видом производимой продукции.

Выводы

В результате проведенных исследований:

- показана возможность использования отходов обогащения сиенитов (шлама и магнитной фракции) в качестве наполнителя керамических масс: при производстве плиток для пола (наполнитель – магнитная фракция) и облицовочных плиток (наполнитель – шлам);
- разработаны составы декоративных стекломатериалов на основе щелочного сиенита и шлама;
- установлено положительное влияние добавки магнитной фракции на повышение скорости объемной кристаллизации петругигических расплавов, что особенно важно для получения мелкогабаритного каменного литья.

Для подтверждения результатов лабораторных исследований необходимо проведение полупромышленных и промышленных испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулмала Т.К., Скамниция Л.С., Щипцов В.В., Марьина С.П., Патковская Н.А. Петрохимия, геохимия и обогащение щелочных сиенитов Елетьозерского массива // Минеральное сырье Лоухского района. – Петрозаводск, 1991. С. 20–34.
2. Киселев В.А., Ноздря В.И., Самородкова В.Р., Рябов Ю.В., Щипцов В.В., Скамниция Л.С. Опыт обогащения нефелинсодержащих сиенитов в качестве сырья для изготовления керамо-гранитной плитки // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов: матер. Межд. конф. Петрозаводск, 2005. С. 100–102.
3. Ильина В.П., Озерова Г.П., Лебедева Г.А. Облицовочные плитки на основе полевошпатового сырья и кембрийской глины Чекаловского месторождения // Стекло и керамика. 2005. № 3. С. 22–23.
4. Лебедева Г.А. Влияние химического состава титаносодержащих стекол на процесс ливкации // Геолого-технологическая оценка промышленных минералов и пород Республики Карелия и отдельных регионов Европейского континента. – Петрозаводск, 1997. С. 61–63.
5. Ходаковская Р.Я. Химия титаносодержащих стекол. М., 1978. 285 с.
6. Лебедева Г.А., Озерова Г.П., Калинин Ю.К. Классификация петругигического сырья. Л.: Наука, 1979. 120 с.

КАЙВОМЯКСКОЕ И РАЙВИМЯКСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО ПОТЕНЦИАЛЬНОГО СТРОНЦИЙ-БАРИЙСОДЕРЖАЩЕГО ЩЕЛОЧНОПОЛЕВОШПАТОВОГО, РЕДКОЗЕМЕЛЬНО-ТИТАНИТОВОГО И АПАТИТОВОГО СЫРЬЯ

Хазов Р.А.

Институт геологии КарНЦ РАН, г. Петрозаводск

Месторождения представлены неизвестным ранее в бывшем СССР и за рубежом типом Sr-Ba-содержащего щелочнополевошпатового и сопутствующего ему редкоземельно-титанитового и апатитового сырья. Они открыты в начале 80-х годов XX столетия и изучались научными сотрудниками лаборатории "Геологии рудных месторождений" ИГ КарНЦ РАН – Хазовым Р.А., Поповым М.Г., Бискэ Н.С., Павловым Г.М. и др., при участии геологов Карельской КГРЭ – Ладнера И.А., Дегтярева Н.К. и др.

По масштабам прогнозных запасов сырья, его новизне и ожидаемой высокой рентабельности месторождения, несомненно, являются уникальными. Они находятся в Западном Приладожье, в Лахденпохском районе Карелии (рис. 1) и представлены двумя массивами с расстоянием между ними 4 км: