

Калинин Е.П. Местная база стройматериалов – дополнительный ресурс при комплексном освоении Ярегского нефтетитанового месторождения // Материалы Международной научной конференции «Фундаментальные проблемы комплексного использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных материалов». Апатиты, 2003. С. 32-33.

Превращая камни в ...вату // Журнал «Регион», №3, 2001. С.7.

Старцев В.А. Энерготехнологическое использование ярегских нефтеносных песчаников // Энергия и водное хозяйство Коми АССР: Научные труды / Коми филиал АН СССР – 1967. – Вып. 15. – С. 109-116.

Степаненко В.И., Осташенко Б.А. Базальты Тимана как петруггическое сырье. Серия препринтов сообщений «Научные рекомендации - народному хозяйству». Коми НЦ УрО АН СССР, 1991. – Вып. 97. 25 с.

Юшкин Н.П., Димов В.П., Калинин Е.П., Калинин Э.П., Василевский Н.Д. Нерудное сырье Республики Коми и пути его использования // Доклад на науч.-аналит. конференции «Природные ресурсы и производительные силы Республики Коми»: Сыктывкар, 1993. 24 с.

Юшкин Н.П., Бурцев И.Н. Ресурсный потенциал минерального строительного сырья Республики Коми и сопредельных регионов // Материалы Международной научной конференции «Фундаментальные проблемы комплексного использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных материалов». Апатиты, 2003. С. 10-12.

STRUCTURAL AND CHEMICAL CHANGES OF GANGUE MINERALS DURING GRINDING AND THEIR INFLUENCE ON BINDING PROPERTIES

A.M. Kalinkin, B.I. Gurevich, E.V. Kalinkina, V.V. Tyukavkina

Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kolsk RAS

Structural and chemical changes of monomineral diopside of Kovdor deposit during fine grinding in air and in CO₂ atmosphere have been investigated. Centrifuge planetary mill AGO-2 has been used as the grinding apparatus. Influence of the grinding medium on binding properties of the mineral has been studied. Data on binding properties of vibromilled ferrous-magnesian slags of “Severonickel” and “Pechenganickel” plants have been presented.

СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ НЕРУДНЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ВЯЖУЩИЕ СВОЙСТВА

А.М. Калинин, kalinkin@chemy.kolasc.net.ru, Б.И. Гуревич, Е.В. Калинкина, В.В. Тюкавкина

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Колский научный центр РАН

Истощение запасов богатых месторождений большинства видов минерального сырья обусловило вовлечение в переработку более бедных руд, что привело к резкому увеличению объема горнопромышленных отходов, содержащих нерудные минералы. Один из путей утилизации отходов предприятий горно-химического комплекса, в том числе нерудного сырья – переработка их в различные строительные материалы, например, в минеральные вяжущие (Макаров, 1998). В производстве вяжущих процесс измельчения является одним из основных. Качество вяжущих материалов из отходов зависит не только от природы сырья и его дисперсности. Во многом оно определяется физико-химическим состоянием поверхности зерен, что непосредственно сказывается на способности минералов к гидратации. Тонкое измельчение ведет не только к уменьшению размеров зерен твердого тела, но в той или иной степени может сопровождаться изменением физического состояния, реакционной способности и химического состава диспергируемого вещества (Аввакумов, 1986; Молчанов и др., 1981). Молекулы газовой среды, в которой проводится сухое измельчение или целенаправленная механическая активация, оказывают заметное воздействие на характер и степень протекающих при этом процессов, в ряде случаев выступая как реагенты механически стимулированных гетерофазных реакций. Возрастание роли окружающей атмосферы связано как с усилением адсорбции молекул на активных центрах поверхности, так и с их последующей повышенной диффузией в объем частиц по возникающим в ходе тонкого измельчения дефектам кристаллической структуры (Ходаков, 1994).

Ранее при изучении процессов, происходящих при механической активации силикатов, было обнаружено, что некоторые Ca,Mg-содержащие силикатные минералы при тонком измельчении способны поглощать углекислый газ из воздуха или атмосферы CO₂ в количествах, сопоставимых с содержанием кальция и магния в минерале. Для диопсида CaMgSi₂O₆, например, можно достичь содержания CO₂ в пересчете на CaCO₃ – 50 мас.%. Формально это означает практически полный перевод силиката в карбонат в ходе механохимического процесса. Поглощенный CO₂ находится в составе измельченного минерала в виде деформированных карбонатных групп, внедренных в разупорядоченную силикатную матрицу. При этом не происходит механохимического синтеза кристаллического кальцита или образования аморфного карбонатного соединения. Молекулы углекислого газа гомогенно «растворяются» в аморфизированном минерале, образуя вещество, схожее по своей природе с охлажденными силикатными расплавами, в которых был растворен CO₂ при высоких температурах и давлениях, соответствующих магматическому состоянию (Калинкин и др., 2001).

В данной работе изучено влияние тонкого измельчения мономинерального природного диопсида Ковдорского месторождения в воздушной среде и в атмосфере CO₂ на его вяжущие свойства. В составе горнопромышленных отходов на территории Мурманской области диопсид является распространенным минералом и может рассматриваться как потенциальный компонент для производства вяжущих. Приведены также данные по вяжущим свойствам шлаков медно-никелевого производства после вибропомола. Химический состав диопсида и шлаков представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав диопсида (месторождение Ковдор) и гранулированных шлаков комбинатов «Североникель» и «Печенганикель», мас. %

Образец	Состав									
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	S
Диопсид	49.70	24.50	16.10	1.34	2.88	-	0.48	0.43	0.19	-
Шлак комбината «Североникель»	37.64	2.70	7.95	5.50	35.68	7.65	-	-	-	1.29
Шлак комбината «Печенганикель»	40.88	2.65	10.71	6.90	35.40	следы	-	-	-	0.71

В качестве измельчающего аппарата для диопсида использовали центробежно-планетарную мельницу АГО-2, для шлаков - лабораторную вибромельницу. При измельчении в АГО-2 отношение массы шаров к массе измельчаемого вещества составляло 10:1, центробежный фактор – 60g. Удельная поверхность определялась по методу воздухопроницаемости. Содержание CO₂ в образцах определяли газобъемным методом с помощью экспресс-анализатора АН-7529. Определение свободного кремнезема проводили в образцах перед затворением по разработанной нами методике, основанной на его растворимости в щелочах. Образцы-кубики с ребром 1.41 см нормальной густоты состава 1:0 пропаривали в автоклаве при давлении 1.0 МПа в течение 5 час. Прочность при сжатии определялась через сутки после запаривания.

Условия измельчения диопсида на воздухе и в среде углекислого газа, удельная поверхность образцов, результаты анализов на содержание в них CO₂ и активного кремнезема, а также водотвердое отношение и прочность при сжатии соответствующих образцов автоклавного твердения приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Характеристики порошков диопсида после измельчения в воздушной среде и прочность при сжатии образцов автоклавного твердения

Время измельчения, мин	2	5	8
S _{уд.} , м ² /кг	903	1341	1293
SiO ₂ акт., мас%	0.31	0.63	0.63
CO ₂ , мас%	0.50	0.58	0.63
В/Т	0.26	0.30	0.29
Прочность на сжатие, МПа	1.8	8.6	12.4

Таблица 3

Характеристики порошков диопсида после измельчения в атмосфере CO_2 и прочность при сжатии образцов автоклавного твердения

Время измельчения, мин	2	5	8
$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{кг}$	1010	1216	1190
$\text{SiO}_2 \text{ акт., мас}\%$	0.28	0.45	0.51
$\text{CO}_2, \text{мас}\%$	1.02	1.74	2.68
В/Т	0.26	0.30	0.29
Прочность на сжатие, МПа	1.2	2.3	6.2

Из представленных в таблицах данных следует, что с увеличением времени измельчения растет содержание активного кремнезема в порошках диопсида, а также прочность соответствующих образцов. Необходимо отметить, что нет прямой зависимости между прочностью и удельной поверхностью диопсида после измельчения. Этот факт может быть объяснен усилением агрегирования частиц при увеличении времени измельчения, что приводит к снижению удельной поверхности. В то же время реакционная способность поверхности за счет увеличения времени активации возрастает, что может способствовать увеличению прочности образующейся структуры. Измельчение в атмосфере углекислого газа ведет к получению образцов диопсида с повышенным содержанием карбоната.

Известны работы, в которых изучалась прочность и другие характеристики синтетических гидросиликатов кальция, выдержанных в атмосфере влажного CO_2 при комнатной температуре. В этих условиях все изученные гидросиликаты кальция разлагались на мелкозернистый CaCO_3 и аморфный кремнезем, и свойства таких карбонизированных образцов изменялись. После выдержки во влажном углекислом газе образцы гидросиликатов кальция разного состава либо увеличивали, либо снижали прочность, из чего был сделан вывод, что свойства карбонизированных образцов в значительной степени зависят от того, как образуется и в какой форме находится карбонат кальция (Рашкович, 1962). В наших экспериментах мы получаем образцы диопсида, содержащие карбонат в совершенно другой форме. Карбонатные ионы под воздействием механической обработки гомогенно «внедряются» в разупорядоченные поверхностные слои силиката. Мы установили, что в процессе запаривания таких образцов в автоклаве происходит превращение гомогенно внедренного карбоната в самостоятельную фазу кальцита и/или арагонита. Эта новообразованная поверхностная карбонатная фаза, по-видимому, не способствует сцеплению частиц, поскольку прочность всех образцов диопсида, измельченных в атмосфере CO_2 , снижается по сравнению с образцами $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, измельченных в воздушной среде. По-видимому, в ходе этого процесса уменьшается доля образующихся цементирующих соединений (гидросиликатов кальция), что ослабляет контакт между частицами диопсида.

В табл. 4 представлены условия измельчения в вибромельнице в воздушной среде шлаков магнезиально-железистого состава комбинатов «Североникель» и «Печенганикель» и прочности образцов после запаривания без применения активаторов. Из приведенных в табл. 4 данных следует, что вибропомол позволяет получать на основе указанных шлаков образцы с прочностью порядка 30 МПа. Прочность определяется, в основном, химическим составом шлаков.

Таблица 4

Характеристики шлаков комбинатов «Североникель» и «Печенганикель» после измельчения в воздушной среде и прочность при сжатии образцов автоклавного твердения

Шлак	«Североникель»	«Печенганикель»
$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{кг}$	800	850
$\text{SiO}_2 \text{ акт., мас}\%$	3.34	1.01
В/Т	0.21	0.25
Прочность на сжатие, МПа	30.0	30.5

Литература

Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск, Наука, 1986. – 305с.

Калинкин А.М. и др. Эффект глубокой карбонизации диопсида при механической активации в среде CO_2 // ДАН. - Т. 378, № 2, - 2001. С.233-237.

Макаров В.Н. Экологические проблемы хранения и утилизации горнопромышленных отходов. Ч.1. – Апатиты, Кол.НЦ РАН, 1998. -125 с.

Молчанов В.И., Юсупов Т.С. Физические и химические свойства тонко-диспергированных минералов. - М., Недра, 1981. -161с.

Рашкович Л.Н. Карбонизация индивидуальных гидросиликатов кальция // Строит. материалы. - №6, - 1962. С.31-33.

Ходаков Г.С. Сорбционная механохимия твердых неорганических материалов // Колл. Журнал. - Т.56, №1, - 1994. С.113-128.

NON-TRADITIONAL USE OF SOAPSTONE IN KARELIA

E.E. Kameneva¹, G.A. Lebedeva¹, G.P. Ozerova¹, E.V. Robonen²

¹ *Institute of Geology, KarRS RAS;*

² *Forest Research Institute, KarRS RAS*

The report gives justification of use of soapstone of Karelia as a component in production of mineral fertilizers. The report contains the results of research on composition of the mineral mix for production of glass-like fertilizers on the basis of apatite concentrate produced at Kovdorsky mining plant and soapstone from Turgan-Koivan-Allusta deposit. A positive effect was achieved when they were used in growing of coniferous seedlings.

НЕТРАДИЦИОННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТАЛЬКО-ХЛОРИТОВЫХ ПОРОД КАРЕЛИИ

Е.Е. Каменева¹, Kameneva@krc.karelia.ru, Г.А. Лебедева¹, Г.П. Озерова¹, Е.В. Робонен²

¹ *Институт геологии, Карельский научный центр РАН;*

² *Институт леса, Карельский научный центр РАН*

Традиционно тальковое сырье используется в целлюлозно-бумажной, керамической, радиотехнической, лакокрасочной, химической, пищевой и других отраслях промышленности, а также в качестве поделочного и строительного камня.

В наших исследованиях изучена возможность применения тальковых пород в составе сырьевой смеси для производства комплексных минеральных удобрений в Карелии.

Актуальность постановки такой проблемы обусловлена тем, что в последние годы в России и за рубежом широкое развитие получили работы по производству водорастворимых стекловидных фосфорных удобрений пролонгированного действия. Так, в настоящее время Волховским химическим заводом и ОАО «Агровит» освоено промышленное производство комплексного фосфорно-калиево-магниевое удобрения АВА, обладающего уникальными питательными свойствами и экологическими преимуществами по сравнению с традиционными поликристаллическими удобрениями.

В частности, стеклообразная форма удобрения обеспечивает постепенное, в течение нескольких лет, растворение, что является преимуществом по сравнению с традиционными удобрениями, которые растворяются сразу и выносятся из почвы.

Состав сбалансирован по всем основным элементам питания растений - в их состав входит P_2O_5 , MgO , K_2O , CaO , S и микроэлементы. Основными активными компонентами в составе стекловидных (плавленных фосфорно-магневых) удобрений являются фосфор и магний.

В соответствии с техническими условиями сырье для плавки на стекловидные удобрения должно содержать P_2O_5 – $19\pm1\%$, MgO – $16\pm2\%$, SiO_2 – $15\pm2\%$. Минеральный продукт такого состава в природных условиях не встречается. Для его получения необходима искусственная смесь (шихта) из двух компонентов – фосфор- и магниесодержащего. В качестве фосфорсодержащего компонента шихты может быть использован апатитовый концентрат, выпускаемый на ОАО «Апатит» или ОАО «Ковдорский ГОК». Наиболее перспективными источниками магниесодержащей составляющей, с нашей точки зрения, являются талькосодержащие породы Карелии. В этой связи выполнен анализ состояния сырьевой базы тальковых пород Карелии с позиций возможности использования их различных типов при производстве стекловидных удобрений: