

Научная статья
УДК 504.062.2:666.762.34
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.033

УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ НЕФОРМОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОТХОДА КОВДОРСКОГО ГОКА

Ольга Александровна Белогурова¹, Марина Анатольевна Саварина²

^{1, 2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*o.belogurova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4042-3388>*

Аннотация

Получен магнийфосфатный бетон на основе отработанных неформованных материалов и брикета из отхода обогатительного производства Ковдорского ГОКа. Построены графические зависимости свойств полученного бетона от фракционного состава шихты и режима сушки в форме.

Ключевые слова:

отход обогатительного производства Ковдорского ГОКа, отработанный неформованный материал, брикет, магнийфосфатное связующее (МФС), режим сушки

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2022-0018.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0018.

Для цитирования:

Белогурова О. А., Саварина М. А. Утилизация отработанных неформованных материалов из отхода Ковдорского ГОКа // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 195–200. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.033.

Original article

DISPOSAL OF USED UNFORMED MATERIALS FROM THE WASTE OF KOVDOR GOK

Olga A. Belogurova¹, Marina A. Savarina²

^{1, 2}*Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre
“Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

¹*o.belogurova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4042-3388>*

Abstract

Magnesium phosphate concrete was obtained based on waste unformed materials and briquettes from the ore dressing waste of the Kovdor GOK. Graphic dependencies of the properties of the obtained concrete on the fractional composition of the batch and the drying mode in the mold were constructed.

Keywords:

waste from the ore dressing of Kovdor GOK, spent unformed material, briquette, magnesium phosphate binder (MPC), drying mode

Acknowledgments:

The article was prepared with the support of the federal budget on the topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences № FMEZ-2022-0018.

Funding:

State assignment on the topic of research No FMEZ-2022-0018.

For citation:

Belogurova O. A., Savarina M. A. Disposal of used unformed materials from the waste of Kovdor GOK // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 195–200. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.033.

Введение

Особенности технологии неформованных материалов на основе отхода обогащательного производства Ковдорского ГОКа с использованием разных фосфатных связующих рассмотрены ранее в работах [1–4]. Продукты химического взаимодействия заполнителя и магнийфосфатного цемента — кислые фосфаты или гидраты средних фосфатов. При нагревании эти соединения вступают в реакцию поликонденсации и образуют прочные адгезионные связи с поверхностью микрочастиц. Этим объясняется твердение вяжущих композиций.

Цель настоящего исследования — оценить возможность вторичного использования отработанных неформованных материалов, выявить влияние состава шихты и режима сушки на показатели прочности бетонов, получаемых на их основе.

Объект исследования — отработанные неформованные материалы на МФС.

Для получения бетона, кроме основного компонента, использован брикет фракционного состава: <0,2 мм (50 %) и <0,063 мм (15 %) форстерита и 3–0,2 мм отхода магнезитового огнеупора (35 %, MgO до 90 %). Шихту для брикета прессуют (временная связка — поливиниловый спирт) под давлением 50–70 МПа и сутки сушат в естественных условиях. Обжигают при 1 400 °С, измельчают до фракций <3 и < 0,063 мм.

Полученные фракции брикета используют в бетонах при их соотношении: 70/30, 60/40, 50/50. Из магния углекислого основного $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ и ортофосфорной кислоты марки 12–3 ОП-4 (квалификации ос. ч.) готовят МФС.

Основные этапы изготовления бетонов: компоненты шихты смешивают, вводят МФС (плотность 1,50 г/см³), заливают в разъемные металлические формы высотой 45 мм, сушат в форме по выбранному режиму, охлаждают вместе с сушильным шкафом и извлекают из формы.

Фазовый состав исследован методом рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD 6000 Shimadzu. Грани скола исследовали с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе SEM LED 420.

Результаты

Твердение смеси обусловлено появлением ряда фосфатов магния, которые образуют прочные адгезионные связи с поверхностью микрочастиц. Сушка способствует более быстрому нарастанию прочности. После заливки смеси нагрев образцов осуществляли вместе с формой. При режимах (4–6) сушку проводили при последовательной обработке образцов в течение 1 сут при 90 и 180 °С. При режимах (7–9) в первые сутки сушили образцы до 90 °С, а во вторые — нагревали до 180 °С. Медленное охлаждение материала устраняло возможность осыпания поверхностных слоев. По режиму 1 образцы находятся на воздухе в течение 7 сут. Режимы сушки приведены в таблице.

Температура и время сушки

Режим	Температура термообработки, °С		
	90	120	180
	Время сушки, ч		
2	0,5	—	—
3	—	0,5	—
4	0,5	—	0,5
5	2	—	1
6	—	0,5	0,5
7	0,5	—	0,5
8	1	—	2
9	0,5	0,5	—

В магнийфосфатных цементах присутствуют фазы переменного состава. Первичные новообразования в основном аморфны и только при нагревании склонны к кристаллизации и взаимодействию с зернами наполнителя. Согласно исследованиям ученых, МФС при нагреве

претерпевает следующие изменения: $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (при 443 К) $\rightarrow \text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (при 503–543 К) $\rightarrow \text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ (при 673–743 К). Соединение $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ присутствует в интервале 873–1273 К [5–11]. Химические реакции в системе форстерит — МФС рассмотрены и в наших работах [1–4]. Исходя из данных РФА, ньюбериит при 150 °С переходит в моногидрат гидроортофосфата $\text{MgHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При 200 °С $\text{MgHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ преобразовывается в дигидропирофосфат $\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7$. После 400 °С на рентгенограмме отмечены линии тетраметафосфата $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$; от 700 °С — ортофосфата $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$: $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{(150\text{ }^\circ\text{C})} \text{MgHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{(200\text{ }^\circ\text{C})} \text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \xrightarrow{(400\text{ }^\circ\text{C})} \text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \xrightarrow{(700\text{ }^\circ\text{C})} \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

На рисунке 1 показана поверхностная структура образца из шихты с соотношением отработанный неформованный материал / брикет = 50/50 после сушки по режиму 4.

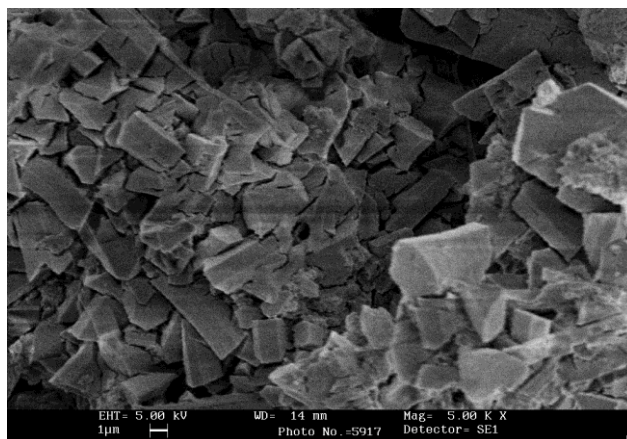


Рис. 1. SEM-микрофотографии поверхностной структуры образцов бетона после сушки по режиму 4 при соотношении брикет / отработанный неформованный материал 50/50

Согласно данным РФА, фазовый состав полученных бетонов из отработанных неформованных материалов кроме форстерита и периклаза включает: ньюбериит — магний фосфорнокислый двузамещенный трехводный $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (PDF Card 01-075-1714), режимы сушки 1–3; ньюбериит и $\text{Mg}_2\text{PO}_4\text{OH}$ (PDF Card 00-047-0956), режимы сушки 4–7, 9, в образцах (режим сушки 7) можно предположить присутствие $\text{Mg}_9(\text{SiO}_4)_4(\text{OH})_2$ (hydroxylclinohumite, PDF Card 01-070-5348); ньюбериит и гидроксофосфат $\text{Mg}_2\text{PO}_4\text{OH}$ (PDF Card 00-047-0956, PDF Card 04-009-5572), режим сушки 8. В образцах из шихты без добавки брикета присутствует только тригидрат гидрофосфата магния (newberyite, PDF Card 01-075-1714).

На основании полученных в эксперименте данных построены графики изменения прочности от состава шихты и режима сушки (рис. 2–4).

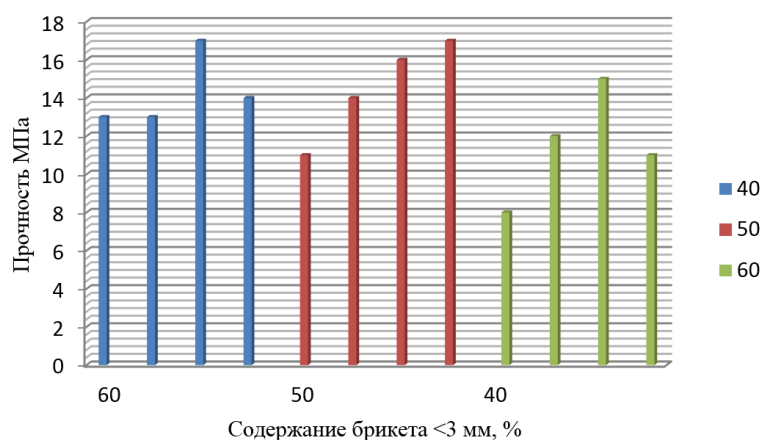


Рис. 2. Зависимость прочности образцов от содержания форстеритового брикета

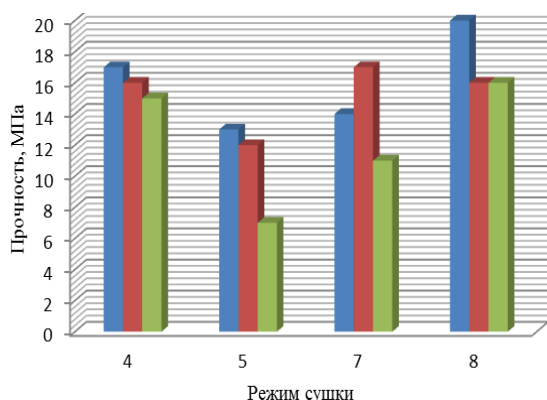


Рис. 3. Зависимость показателя прочности от режима сушки

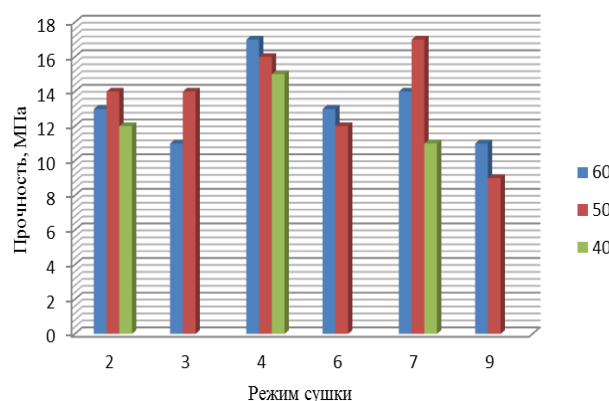


Рис. 4. Зависимость прочности образцов после сушки с первоначальной температурой 90 °С (режимы 2, 4, 7) и 120 °С (режимы 3, 6, 9)

На рисунке 2 показана зависимость предела прочности при сжатии от количества крупной фракции брикета и режима сушки. В легенде — содержание отработанного неформованного материала фракции <0,063 мм, режимы сушки 1, 2, 4, 7.

На рисунке 3 показана зависимость прочности от режима сушки; в легенде — количество форстеритового брикета фракции <3 мм.

Режимы 2, 4, 7 предусматривают длительность сушки 0,5 ч при температурах, приведенных в таблице. Изменение этого параметра, например, при режиме 8 приводит к повышению $\sigma_{сж}$ до 20 МПа. Следует отметить, что увеличение этапа сушки образцов при 180 °С до 2 ч (режим 8) в большей мере влияет на повышение прочности, чем режим 5 при 90 °С.

Для сравнения были использованы составы из отработанного неформованного материала разных фракций без добавки брикета. В целом прочность составляла 10–13 МПа, тогда как при использовании брикета в шихте она повышается до 15–20 МПа.

Зависимость предела прочности при сжатии от режима сушки с разной первоначальной температурой показана на рис. 4. В легенде — содержание форстеритового брикета фракции <3 мм.

Следует отметить, что повышение температуры сушки не позволяет улучшить показатель прочности. Более вероятный фактор влияния на свойства образцов — изменение длительности этапов нагрева и охлаждения.

Установлено, что более высокие результаты по прочности получены при сушке по режимам 4, 7 и 8 для бетонов с соотношением фракций брикета и отработанного неформованного материала 60/40. Изменение длительности сушки при 90 °С или подъем ее температуры до 180 °С изменяют показатель прочности в сторону увеличения. Следует отметить, что показатели образцов из отработанного бетона без добавки брикета значительно ниже, чем после его введения.

Выводы

Разработаны бетоны на магнийфосфатном цементе из отработанного неформованного материала с добавкой форстеритового брикета. Установлено влияние состава шихты и режима сушки на этот показатель.

Отмечено, что при твердении магнийфосфатных форстеритсодержащих материалов при разных режимах сушки происходит образование ньюбериита, гидроксофосфатов Mg_2PO_4OH и $Mg_9(SiO_4)_4(OH)_2$.

Построены графические зависимости показателя прочности при сжатии от фракционного состава шихты и времени сушки. Обнаружено, что повышение первоначальной температуры

сушки до 120 °С не позволяет улучшить эту характеристику. Более вероятный фактор влияния на прочность — увеличение длительности сушки при 90 и 180 °С.

Установлено, что в бетонах только из отработанного неформованного материала прочность составляет 10–13 МПа, тогда как после введения брикета фракции <3 мм она увеличивается до 15–20 МПа.

Рекомендуемые составы бетонов должны содержать 50–60 % брикета фракции <3 мм и обрабатываться по режимам 4, 7 и 8, что обеспечит прочность материала.

Прочность при сжатии бетонов, разработанных в ходе проведенного исследования, показывает, что отработанный неформованный материал может быть использован вторично при введении в шихту брикета из отхода производства Ковдорского ГОКа.

Список источников

1. Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. Огнеупорный бетон из отходов горнорудного производства Ковдорского ГОКа // Огнеупоры и техническая керамика. 2018. № 11–12. С. 30–38.
2. Belogurova Olga, Savarina Marina, Sharai Tatyana. Refractory concretes from waste of Kovdor mining and processing plant by magnesium phosphate cement // American Journal Environmental Protection. 2021. Vol. 10 (6). P. 149–157. doi: 10.11648/j.ajep.20211006.14.
3. Belogurova O. A., Savarina M. A., Sharay T. V. Effect of drying on properties of magnesium phosphate materials from Kovdor mining and enrichment combine waste // Refract. Ind. Ceram. 2023. Vol. 64, № 2. P. 159–167. <https://doi:10.1007/s11148-023-00819-9>.
4. Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. Формовочные смеси из отхода Ковдорского ГОКа // Литейное производство. 2023. № 6. С. 23–27.
5. Судакас Л. Г. Фосфатные вяжущие системы. СПб.: РИА «Квинтет», 2008. 260 с.
6. Будников П. П., Хорошавин Л. Б. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках. М.: Metallurgiya, 1971. 192 с.
7. Хорошавин Л. Б. Магнезиальные бетоны. М.: Metallurgiya, 1990. 168 с.
8. Хорошавин Л. Б., Перепелицын В. А., Кононов В. А. Магнезиальные огнеупоры: справочник. М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 576 с.
9. Копейкин В. А., Перова А. П., Рашкован И. Л. Материалы на основе металлофосфатов. М.: Химия, 1976. 200 с.
10. Soudee E. Liants phosphomagnesiens — mecanique de prise et durabilite: diss. Doctorat. Lyon, 1999, 266 p. URL: <http://theses.insa-lyon.fr/publication/1999ISAL0049/these.pdf>.
11. Kinoshita Makio, Kiyoshi Itatani and Akira Kishioka Thermal analysis of $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ under various reduced pressures // Gypsum and Lime. 1982. Vol. 177. P. 13–19.

References

1. Belogurova O. A., Savarina M. A., Sharaj T. V. Ogneupornyj beton iz othodov gornorudnogo proizvodstva Kovdorskogo GOKa [Refractory concrete from mining waste of Kovdor GOK]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and Technical Ceramics], 2018, no. 11-12, pp. 30–38. (In Russ.).
2. Belogurova Olga, Marina Savarina, Tatyana Sharai. Refractory concretes from waste of Kovdor mining and processing plant by magnesium phosphate cement. *Am. J. Envir. Protec.*, 2021, Vol. 10 (6), pp. 149–157. doi:10.11648/j.ajep.20211006.14.
3. Belogurova O. A., Savarina M. A., Sharay T. V. Effect of drying on properties of magnesium phosphate materials from Kovdor mining and enrichment combine waste. *Refract. Ind. Ceram.*, 2023, Vol. 64, no. 2, pp. 159–167. <https://doi:10.1007/s11148-023-00819-9>.
4. Belogurova O. A., Savarina M. A., Sharaj T. V. Formovochnye smesi iz othoda Kovdorskogo GOKa [Molding Mixtures from Waste of the Kovdor GOK]. *Litejnoe proizvodstvo* [Foundry Production], 2023, no. 6, pp. 23–27. (In Russ.).
5. Sudakas, L. G. *Fosfatnye vyazhushchie sistemy* [Phosphate binding systems]. Saint Petersburg, RIA “Kvintet”, 2008, 260 p. (In Russ.).
6. Budnikov P. P., Horoshavin L. B. *Ogneupornye betony na fosfatnyh svyazkah* [Refractory concretes on phosphate binders]. Moscow, Metallurgy, 1971, 192 p. (In Russ.).
7. Horoshavin L. B. *Magnezial'nye betony* [Magnesia concretes]. Moscow, Metallurgiya, 1990, 68 p. (In Russ.).

8. Horoshavin L. B., Perepelicyn V. A., Kononov V. A. *Magnezial'nye ogneupory* [Magnesia refractories]. Moscow, Intermet Inzhiniring, 2001, 576 p. (In Russ.).
9. Kopeikin V. A., Perova A. P., Rashkovan I. L. *Materialy na osnove metallofosfatov* [Materials based on metal phosphates]. Moscow, Chemistry, 1976, 200 p. (In Russ.).
10. Soudee E. Liant phosphomagnesiens – mecanique de prise et durabilite: diss. Doctorat. Lyon, 1999, 266 p. Available at: <http://theses.insa-lyon.fr/publication/1999ISAL0049/these.pdf>.
11. Kinoshita Makio, Kiyoshi Itatani and Akira Kishioka. Thermal analysis of $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ under various reduced pressures. *Gypsum and Lime*, 1982, Vol. 177, pp. 13–19.

Информация об авторах

О. А. Белогурова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

М. А. Саварина — инженер 1-й категории.

Information about the authors

O. A. Belogurova — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

M. A. Savarina — Engineer.

Статья поступила в редакцию 22.05.2025; одобрена после рецензирования 13.06.2025; принята к публикации 27.06.2025.
The article was submitted 22.05.2025; approved after reviewing 13.06.2025; accepted for publication 27.06.2025.