

Научная статья  
УДК 504.062.2:666.762.34  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.026

## МАГНИЙФОСФАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ОТХОДА КОВДОРСКОГО ГОКа

**Ольга Александровна Белогурова<sup>1</sup>, Марина Анатольевна Саварина<sup>2</sup>,  
Татьяна Валентиновна Шарай<sup>3</sup>**

<sup>1, 2, 3</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева  
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

*Автор, ответственный за переписку: Ольга Александровна Белогурова, o.belogurova@ksc.ru*

### Аннотация

На основе отхода обогащательного производства Ковдорского ГОКа и магнийфосфатной связки получены: огнеупорный бетон, легкий углеродсодержащий бетон, формовочные смеси для нагреваемой оснастки в литейном производстве. Подобран зерновой состав шихты, найдено соотношение заполнителя и связующего для улучшения структурных свойств вышеперечисленных материалов. Представлены графические зависимости технических показателей от фракционного состава шихты и условий термообработки. Утилизация отходов Ковдорского ГОКа позволит устранить источники загрязнения окружающей среды, восстановить земли ими занятые.

### Ключевые слова:

форстерит, огнеупорный бетон, углеродсодержащий легкий бетон, формовочная смесь, магнийфосфатный цемент, прочность, плотность, изменение объема, режимы термообработки

### Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук НИР FMEZ-2022-0018.

### Для цитирования:

Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. Магнийфосфатные материалы из отхода Ковдорского ГОКа // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 151–156. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.026

Original article

## MAGNESIUM PHOSPHATE MATERIALS FROM KOVDOR MINING AND PROCESSING PLANT WASTE

**Olga A. Belogurova<sup>1</sup>, Marina A. Savarina<sup>2</sup>, Tatyana V. Sharai<sup>3</sup>**

<sup>1, 2, 3</sup>*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials  
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

*Corresponding author: Olga A. Belogurova, o.belogurova@ksc.ru*

### Abstract

On the basis of waste from the Kovdor GOK processing plant and magnesium phosphate binder, the following were obtained: refractory concrete, light carbon-containing concrete, molding mixtures for heated tooling in the foundry. The grain composition of the charge was selected, the ratio of filler and binder was found to improve the structural properties of the above materials. Graphical dependences of technical indicators on the fractional composition of the charge and heat treatment conditions are presented. Recycling of Kovdorsky GOK waste will eliminate sources of environmental pollution, restore the lands occupied by them.

### Keywords:

forsterite, refractory concrete, carbon-containing light concrete, molding mixture, magnesium phosphate cement, strength, density, volume change, heat treatment modes

### Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget 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” No. FMEZ-2022-0018.

### For citation:

Belogurova O. A., Savarina M. A., Sharai T. V. Magnesium phosphate materials from Kovdor mining and processing plant waste // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 151–156. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.026

## Введение

Ковдорский горно-обогатительный комбинат — ведущее предприятие Северо-Запада России. Здесь добывают и перерабатывают сложные руды, получая три концентрата: магнетитовый, апатитовый и бадделейтовый. Отходы производства составляют в основном форстерит, кальцит и маложелезистая слюда флогопит. Перспективы развития предприятия связаны с увеличением полноты и комплексности извлечения полезных компонентов и получением новых нетрадиционных видов продукции, одним из которых является форстерит.

Цель работы — вовлечение форстеритового концентрата, полученного из отходов обогатительного производства Ковдорского ГОКа, в процесс изготовления: огнеупорного бетона на магнийфосфатной связке; углеродсодержащего легкого бетона на комбинированной связке из фосфата магния и лигносульфоната; формовочных смесей для нагреваемой оснастки литейного производства.

## Результаты

Химический анализ форстеритового концентрата из отходов обогатительного производства, мас. %: MgO — 43–48; SiO<sub>2</sub> — 33–39; FeO — 4,4–5,3; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,8–5,9; CaO — 0,6–2,4; п. п. п. — 0,1–1,5. Форстерит Ковдорского железорудного месторождения содержит, как правило, от 3 до 8 молекулярных процентов Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

Гранулометрический состав форстеритового концентрата, мас. %: (> 0,2 мм) –1; (–0,2 + 0,16 мм) –7; (–0,16 + 0,1 мм) –48; (–0,1 + 0,063) –25, (–0,0630 + 0,05 мм) –5; (< 0,05 мм) –14.

В исследовании использовался брикет, содержащий 50 % фракции < 0,2 мм и 15 % фракции < 0,063 мм форстеритового концентрата, 35 % отработанного магнезитового огнеупора.

Получение брикета: в смесь выше названного состава вводят связующее (поливиниловый спирт), затем прессуют в форме под давлением 50–70 МПа и сушат в естественных условиях в течение суток. Сырец обжигают при температуре 1400 °С. Полученный брикет измельчают до фракции < 3 мм. Часть брикетов подвергается измельчению в вибромашине ИВ-1 до фракции < 0,063 мм.

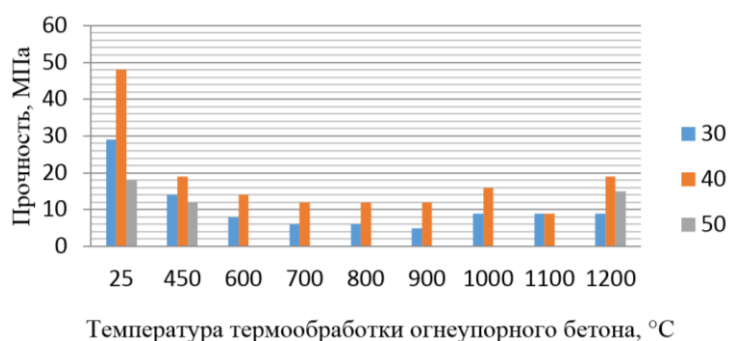
Магнийфосфатную связку получают из магния углекислого основного Mg<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O и ортофосфорной кислоты марки 12-3 ОП-4 (осч).

Теоретические основы химической технологии материалов различного назначения с использованием фосфатных связок заложены исследованиями отечественных и зарубежных ученых. Продуктами химического взаимодействия заполнителя и связки являются кислые фосфаты либо гидраты средних фосфатов. При нагревании выше 100 °С эти соединения вступают в реакцию поликонденсации с образованием полимерных фосфатов различных типов, которые образуют прочные адгезионные связи с поверхностью микрочастиц. В процессе дальнейшей термообработки происходит поликонденсация и образование нерастворимых фосфатов (до 500 °С). Этим объясняется твердение вяжущих композиций и материалов на их основе. Исследователи дают противоречивую информацию о составе соединений, образующихся при взаимодействии заполнителя с магнийфосфатной связкой (МФС), и температуре перехода одного соединения в другое [1–10].

Для получения огнеупорного бетона использовали следующие соотношения фракций, менее 3 и 0,063 мм, брикета на основе форстерита: 70/30, 60/40, 50/50.

Основные этапы изготовления: в шихту вышеперечисленных составов вводили фосфат магния. Смеси тщательно гомогенизировали и помещали в форму. После отверждения в течение 2 дней образцы обжигали при 450–1200 °С. Затем определяли прочность, плотность и объемные изменения. На рис. 1 приведены значения прочности в зависимости от температуры обжига.

При термообработке от 900 до 1100 °С для всех составов характерно снижение показателя механической прочности. Это связано с образованием новых соединений по химическим реакциям, происходящим в системе форстерит — магнийфосфатный цемент. При дальнейшем нагревании протекают процессы поликонденсации и полимеризации основных структурообразующих фосфатных соединений, обеспечивающих формирование износостойкой структуры и объемного постоянства бетона. Объем образцов для шихты с 30 мас. % фракции < 0,063 мм уменьшается в интервале от 1,25 до 1,8 % до 900 °С. При 1000, 1100 и 1200 °С объем увеличивается на 0,4, 3 и 0,9 % соответственно. Объем образцов для шихты с 40 % фракции < 0,063 мм до 1000 °С объем уменьшается примерно на 2 %, при 1100 °С объем увеличивается на 2,5 %, при 1200 °С вновь объем уменьшается на 3,6 %.



**Рис. 1.** Зависимость показателя прочности от температуры термообработки. В легенде количество фракции брикета менее 0,063 мм в шихте

Отметим, что предпочтительным количеством фракции менее 0,063 мм в составе шихты для огнеупорных бетонов является 40 мас. %.

Исходя из данных рентгенофазового анализа ньюбериит при 150 °C перешел в моногидрат гидроортофосфата  $\text{MgHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При 200 °C  $\text{MgHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  преобразовался в дигидропирофосфат  $\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . После 400 °C на рентгенограмме отмечены линии тетраметафосфата  $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ , от 700 °C — ортофосфата  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ .

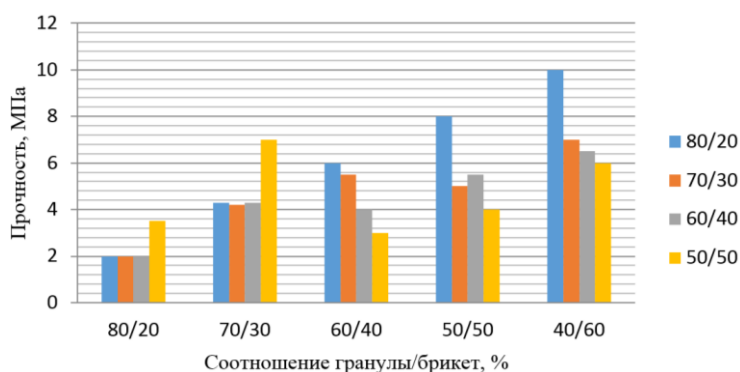
При получении легкого бетона в шихту, кроме брикета, вводят углеродсодержащие гранулы. Состав шихты для гранул, мас. %: 50 — форстеритовый концентрат; 25 — электродный графит; 25 — каустический магнезит.

Получение гранул: шихту для гранул подвергают помолу в виброистирателе ИВ 1 для получения фракции < 0,063 мм, добавляют  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (плотность — 1,259 г/см<sup>3</sup>), протирают через сито 1 мм, опудривают алюминием, высушивают, обжигают при 1000 °C в восстановительной среде.

Соотношение магнийфосфатной связки и лигносульфоната: 80/20, 70/30, 60/40, 50/50.

Основные этапы изготовления легкого бетона: компоненты шихты смешивают в соотношении гранулы/брикет = 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, вводят магнийфосфатное связующее (плотность 1,50 г/см<sup>3</sup>) и лигносульфонат, заливают в разъемные металлические формы высотой 45 мм, выдерживают в течение 1 дня, разбирают формы, твердение происходит на воздухе в течение 28 дней.

На рисунке 2 представлена зависимость показателя прочности и плотности легкого бетона от соотношения гранул и брикета в шихте, а также состава комбинированной связки.



**Рис.2.** Влияние соотношения гранулы/брикет и МФС/ЛСТ на прочность легкого бетона на комбинированной связке. В легенде соотношение МФС/ЛСТ

Отмечено, что при содержании в шихте брикета 20–30 % увеличивается показатель прочности для образцов с комбинированной связкой МФС : ЛСТ = 50 : 50, в то время как при содержании в шихте брикета 40–60 % увеличивается показатель прочности для образцов с комбинированной связкой

МФС : ЛСТ = 80 : 20. С уменьшением содержания МФС в связке значения прочности падают. Введение в связку лигносульфоната положительно сказалось на свойствах бетонов, плотность и прочность увеличились. Максимальной прочностью (10 МПа) обладает образец из шихты с 40 % гранул при соотношении МФС/ЛСТ = 80/20.

Исследование фазового состава методом рентгеновской дифракции в зависимости от температуры обработки бетона показало, что первоначально образовавшийся ньюбериит после высвобождения кристаллизационной воды при 150 °С переходит в моногидрат гидроортофосфата  $\text{MgHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , далее  $\text{MgHPO}_4$ . На рентгенограммах бетонов из шихты, содержащей 40–50 мас. % углеродсодержащих гранул, кроме ньюбериита отмечены линии бобьериита  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Для получения формовочных смесей в шихте использован брикет в соотношениях фракций: 70/30, 60/40, 50/50.

Основные этапы изготовления: компоненты шихты смешивают, вводят магнийфосфатное связующее (плотность 1,50 г/см<sup>3</sup>), заливают в разъемные металлические формы высотой 45 мм, подвергают сушке в форме по выбранному режиму, охлаждают вместе с сушильным шкафом и разбирают формы. Режимы температурной обработки приведены в таблице.

Режимы температурной обработки

| Температура, °С                                        | Количество времени сушки, час |   |     |   |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------|---|-----|---|
| 90                                                     | Режим 1                       |   |     |   |
|                                                        | 0,5                           | 1 | 1,5 | 2 |
| Режим 2, в течение 1 дня, последовательный нагрев      |                               |   |     |   |
| 90                                                     | 0,5                           | 1 | 1   | 2 |
| 180                                                    | 0,5                           | 1 | 2   | 1 |
| Режим 3, в течение 2 дней, с промежуточным охлаждением |                               |   |     |   |
| 90 (1 день)                                            | 0,5                           | 1 | 1   | 2 |
| 180 (2 день)                                           | 0,5                           | 1 | 2   | 1 |

На рисунке 3 представлен график изменения показателя прочности для составов шихты, высушенных по 1–3 режимам в течение получаса соответственно.

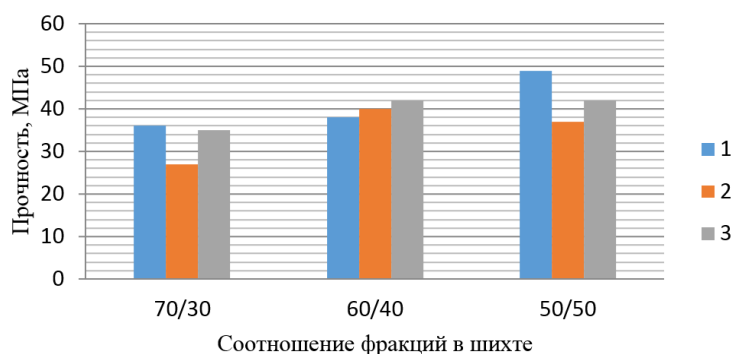


Рис. 3. Зависимость прочности от режима термообработки

Все режимы сушки формовочных смесей, содержащих 40 и 50 мас. % фракции < 0,063 мм брикета, приводят к прочности от 38 до 50 МПа.

На рисунке 4 представлен график изменения показателя прочности для составов шихты, высушенных по 1–3 режимам в течение часа соответственно.

При всех режимах сушки прочность меньше 35 МПа для всех составов.

На рисунке 5 представлен график изменения показателя прочности для составов шихты, высушенных по режимам 1–3 в течение двух часов соответственно.

При 2 режиме термообработки прочность составляет от 35 до 43 МПа для шихт всех составов.

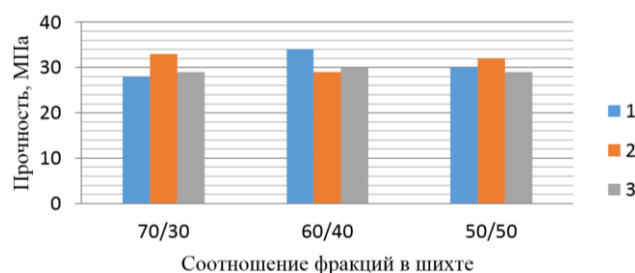


Рис. 4. Зависимость прочности от режима термообработки

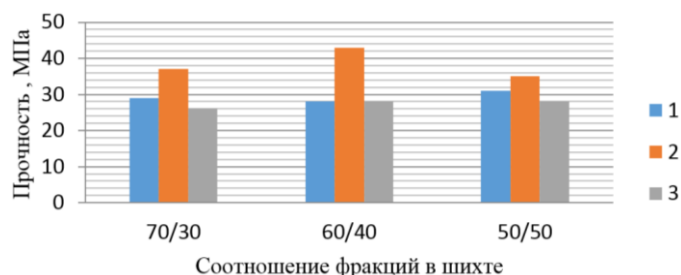


Рис. 5. Зависимость прочности от режима термообработки

Следует отметить наибольшие показатели прочности, полученные при сушке образцов по режимам 1–3: 1) из шихты с соотношением фракций брикета 50/50, режим 1 — 49 МПа; 2) из шихты с соотношением фракций брикета 60/40, режим 2 — 43 МПа; 3) из шихты с соотношением фракций 60/40 и 50/50, режим 3 — 42 МПа.

Первоначально образовавшийся ньюберит, после высвобождения кристаллизационной воды, переходит в  $\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

## Выводы

На основе обожженного форстерита были получены: огнеупорный бетон с прочностью 29–48 МПа, плотностью до  $2200 \text{ кг/м}^3$ ; легкий углеродсодержащий бетон с прочностью до 10 МПа, плотностью до  $1550 \text{ кг/м}^3$ ; формовочные смеси для нагреваемой оснастки литейного производства, характеристики которых зависят от состава шихты и режима сушки. Отмечено, что нагревание в течение 0,5 ч в форме позволяет получить высокие значения показателя прочности.

Приведены данные о составе соединений, образующихся при взаимодействии обожженного форстерита с магнифосфатной связкой для всех полученных материалов при термообработке.

## Список источников

1. Хорошавин Л. Б. Магнезиальные бетоны. М.: Металлургия, 1990. С. 68.
2. Хорошавин Л. Б., Перепелицын В. А., Кононов В. А. Магнезиальные огнеупоры. М.: Интермет Инжиниринг, 2001. 576 с.
3. Судакас Л. Г. Фосфатные вяжущие системы. СПб.: РИА «Квинтет», 2008. С. 260.
4. Soudee E. Liants phosphomagnesiens — mecanique de prise et durabilite: diss. Doctorat. Lyon. 1999. P. 266. URL: <http://theses.insa-lyon.fr/publication/1999ISAL0049/these.pdf>
5. Makio Kinoshita, 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. 177. P. 13–19.
6. Илларионов И. Е., Петрова Н. В., Решетников А. В., Стрельников И. А. Применение металлофосфатных связующих и смесей в литейном производстве // Литье и металлургия. 2013. № 3(72). С. 54–57.
7. Илларионов И. Е. Пути улучшения качества отливок // Литейное производство. 2016. № 1(18). С. 39–42.
8. Илларионов И. Е., Стрельников И. А., Гартфельдер В. А., Королев А. В., Шалунов Е. П., Гильманшина Т. Р. Разработка и применение металлофосфатных связующих для получения формовочных, стержневых и теплоизоляционных смесей и покрытий // Теория и технология металлургического производства. 2018. № 4 (27). С. 4–11.

9. Волков А. И., Компилова О. Н., Новиков Г. И., Яглов В. Н. Дегидратация дигидроортофосфатов элементов II A подгруппы // Химия и химическая технология: республиканский межведомственный сборник. Минск: Высшая школа, 1982. Вып. 17. С. 34–42. URL: [elibrary.by/handle/123456789/32481](http://elibrary.by/handle/123456789/32481)
10. Walling S. A., Provis J. L. Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future? // Chem. Rev. 2016. 116. P. 4170–4204. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00463

## References

1. Khoroshavin L. B. *Magnezial'nye betony*. [Magnesia concretes]. Moscow, Metallurgiya, 1990, 68 p. (In Russ.).
2. Khoroshavin L. B., Perepelitsyn V. A., Kononov V. A. *Magnezial'nye ognepuory* [Magnesia refractories]. Moscow, Intermet Inzhiniring, 2001, p. 576. (In Russ.).
3. Sudakas L. G. *Fosfatnye vyazhushchie sistemy* [Phosphate binding systems]. Saint Petersburg, RIA “Kvintet”, 2008, 260 p. (In Russ.).
4. Soudee E. *Liants phosphomagnesiens mecanique de prise et durabilite: diss. Doctorat*. Lyon, 1999, 266 p. Available at: <http://theses.insa-lyon.fr/publication/1999ISAL0049/these.pdf>.
5. Kinoshita M., Itatani K., Kishioka A. Thermal analysis of  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  under various reduced pressures. *Gypsum and Lime*, 1982, 177, pp. 13–19.
6. Illarionov I. E., Petrova N. V., Reshetnikov A. V., Strelnikov I. A. Primenenie metallofosfatnyh svyazuyushchih i smesey v litejnom proizvodstve [Application of metallophosphate binders and mixtures in foundry]. *Lit'e i metallurgiya* [Casting and metallurgy], 2013, no. 3 (72), pp. 54–57. (In Russ.).
7. Illarionov I. E. Puti uluchsheniya kachestva otlivok [Ways to improve the quality of castings]. *Litejnoe proizvodstvo* [Foundry], 2016, no. 1 (18), pp. 39–42. (In Russ.).
8. Illarionov I. E., Strelnikov I. A., Gartfelder V. A., Korolev A. V., Shalunov E. P., Gilmanshina T. R. Razrabotka i primeneniye metallofosfatnyh svyazuyushchih dlya polucheniya formovочnyh, sterzhnevyyh i teploizolyacionnyh smesey i pokrytij [Development and application of metallophosphate binders for the production of molding, core and thermal insulation mixtures and coatings]. *Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva*. [Theory and technology of metallurgical production], 2018, no. 4 (27), pp. 4–11. (In Russ.).
9. Volkov A. I., Komshilova O. N., Novikov G. I., Yaglov V. N. Degidrataciya digidroortofosfatov elementov IIA podgruppy [Dehydration of dihydroorthophosphates of elements of the II A subgroup]. *Himiya i himicheskaya tekhnologiya: respublikanskij mezhdovedstvennyj sbornik*. [Chemistry and chemical technology: republican interdepartmental collection]. Minsk, Vysshaya shkola, 1982, vol. 17, pp. 34–42. (In Russ.). Available at: [elibrary.by/handle/123456789/32481](http://elibrary.by/handle/123456789/32481).
10. Walling S. A., Provis J. L. Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future? *Chem. Rev*, 2016, 116, pp. 4170–4204. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00463

## Информация об авторах

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

**М. А. Саварина** — инженер I категории;

**Т. В. Шарай** — инженер I категории.

## Information about the authors

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

**M. A. Savarina** — engineer;

**T. V. Sharai** — engineer.

Статья поступила в редакцию 28.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023  
The article was submitted 28.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.