

УДК 691.335

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ФЛОТАЦИИ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СМЕШАННЫХ ЦЕМЕНТОВ

Шаповалов Н.А., Загороднюк Л.Х., Тикунова И.В., Щекина А.Ю.,

Ширяев О.И., Крайний А.А., Попов Д.Ю., Городов А.И.

*Белгородский государственный технологический университет*

*им. В.Г. Шухова, Белгород, e-mail: marina76@mail.ru*

Представлены результаты исследований отходов флотации на предмет их использования в качестве минерального наполнителя при приготовлении смешанных цементов. Анализ химического состава «пляжных» хвостов флотационного обогащения железных руд показал, что содержание оксида кремния в средних пробах составляет свыше 60...70%, что и предопределяет возможность их использования при приготовлении смешанных цементов в качестве минерального наполнителя. Установлено оптимальное количество введения минеральных наполнителей в смешанные цементы, разработаны составы и изучены их физико-механические свойства. Определен фазовый состав новообразований при гидратации смешанных цементов. Изучение микроструктуры образцов прогидратированных смешанных цементов показало их отличия, обусловленные различным содержанием минерального наполнителя и созданием различной структурной плотности. Установлено, что на основе отходов флотации возможно получать смешанные цементы с высокими физико-механическими показателями, превосходящие прочность бездобавочного цемента на 23%. Применение отходов для производства смешанных цементов позволяет экономить энергоёмкий, дорогостоящий клинкер, а также значительно улучшить экологическую обстановку региона.

**Ключевые слова:** смешанные цементы, минеральные наполнители, отходы флотации, физико-механические показатели, фазовый состав новообразований

## STUDY OF THE USE OF WASTE IRON ORE FLOTATION FOR BLENDED CEMENT

Shapovalov N.A., Zagorodnyuk L.K., Tikunova I.V., Schekina A.Y., Shiryaev O.I.,

Krayny A.A., Popov D.Y., Gorodov A.I.

*Belgorodsky State Shukhov Technological University, Belgorod, e-mail: marina76@mail.ru*

The results of investigations flotation tailings for use as mineral filler in the preparation of blended cements. Analysis of the chemical composition of the «beach» tails flotation iron ore showed that the silica content in the medium samples over 60...70%, which predetermines the possibility of their use in the preparation of blended cements as a mineral filler. The optimum amount of introduction of mineral fillers blended cements were developed compositions and studied their physico-mechanical properties. The phase composition of mixed tumors of hydration of cement. The study of the microstructure of the samples progidratirovannyh blended cements showed their differences caused by different contents of mineral filler and the creation of different structural density. Found that on the basis of flotation tailings may get blended cements with high physical and mechanical properties, superior strength bezdobavochno of cement by 23%. The use of waste for the production of blended cements saves energy intensive, expensive clinker, as well as improve the environmental situation in the region.

**Keywords:** blended cements, mineral aggregates, waste flotation, physical and mechanical properties, phase composition, tumors

В результате деятельности горнорудных предприятий образуется огромное количество отходов обогащения руд различных металлов, оказывающих пагубное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. В то же время возрастает потребность строительного комплекса в новых, эффективных, экономически выгодных строительных материалах с высокими эксплуатационными и физико-механическими показателями. Поэтому использование отходов обогащения горнорудной промышленности в качестве сырья для производства строительных материалов является актуальным направлением современности. Проведенные исследования и практический опыт показали, что отходы обогащения железных руд пригодны для производства бетонов, штукатурных растворов, каменного литья и стекол различного типа.

На основании проведенного анализа литературных источников проведены пробные лабораторные эксперименты по использованию отходов флотационного обогащения магнетитовой фракции, полученной после выделения ее из неокисленных кварцитов методом мокрой магнитной сепарации. Установлены составы полученных продуктов и предложены рациональные области использования данного крупнотоннажного отхода железорудных месторождений в качестве сырьевых компонентов при производстве многокомпонентных вяжущих, бетонов для дорожного строительства, мелкозернистых бетонов, изделий автоклавного твердения, сухих строительных смесей, закладочных смесей и др.

Схема образования отходов обогащения железных руд приведена на рис. 1.



Рис. 1. Схема образования отходов обогащения железных руд

Изучение хвостов обогащения железных руд Михайловского горнообогатительного комбината, сбрасываемых в хвостохранилище, показало, что они представляют собой высокодисперсный шлам с удельной поверхностью 250 м<sup>2</sup>/кг [1, 2].

Анализ химического состава «пляжных» хвостов флотационного обогащения железных руд показал, что содержание оксида кремния в средних пробах составляет свыше 60...70%, что и пред-

определяет возможность их использования при приготовлении смешанных цементов в качестве минерального наполнителя (табл. 1).

В настоящее время в качестве минеральных наполнителей активно используются различные природные материалы и отходы горно-металлургического цикла, такие как шлаки, шламы, пыли, хвосты мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов, техногенные пески и т.д. [3–5].

Таблица 1

Химический анализ отходов обогащения железных руд

Химический состав отходов обогащения железных руд, %																	
Fe общ.	FeO	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ППП	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	P	CO <sub>2</sub>
26,842	3,562	2,762	34,433	24,103	52,250	0,228	1,514	1,686	0,006	0,043	0,163	3,888	1,343	0,424	0,057	0,071	3,129

Особый интерес в настоящее время вызывают смешанные цементы с повышенным содержанием минеральных наполнителей из природного и техногенного сырья, которые являются низкоэнергоемкими и экологически целесообразными. Структура и свойства смешанных цементов предопределяются выбором исходных материалов: цементом, видом и особенностью минерального наполнителя, а также их соотношением, дисперсностью, их активностью и взаимодействием.

Опыт использования «пляжных» хвостов флотационного обогащения в качестве наполнителей для смешанных цементов отсутствует, в связи с чем ставится задача исследования возможности их применения в данном направлении.

В обозримом будущем приоритет будет принадлежать смешанным и композици-

онным вяжущим, что требует проведения экспериментально-теоретических исследований и разработки в направлении оптимизации составов вяжущих с добавками, изучения процессов их структурообразования и свойств.

Для получения смешанных цементов применяли белгородский цемент ЦЕМ I 42,5Н, отвечающий требованиям ГОСТ 31108-2003 «Цементы общестроительные. Технические условия», в качестве минерального наполнителя использовали отходы обогащения железных руд Михайловского горнообогатительного комбината следующего химического (табл. 1) составов.

Результаты рассева используемого отхода на стандартных ситах для инертных материалов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Рассев на стандартных ситах отхода обогащения железных руд

Остаток на сите №, %						Потери	Масса пробы, %
10	5	2,5	1,25	0,63	0,08		
0	0	0	0,32	7,652	90,6	0,8	100

Насыпная плотность отхода обогащения железной руды составляет 1460 кг/м<sup>3</sup>. Исследование гранулометрического состава по-

рошков отхода обогащения железной руды и используемого цемента проводили методом лазерной гранулометрии (рис. 2, табл. 3, 4).

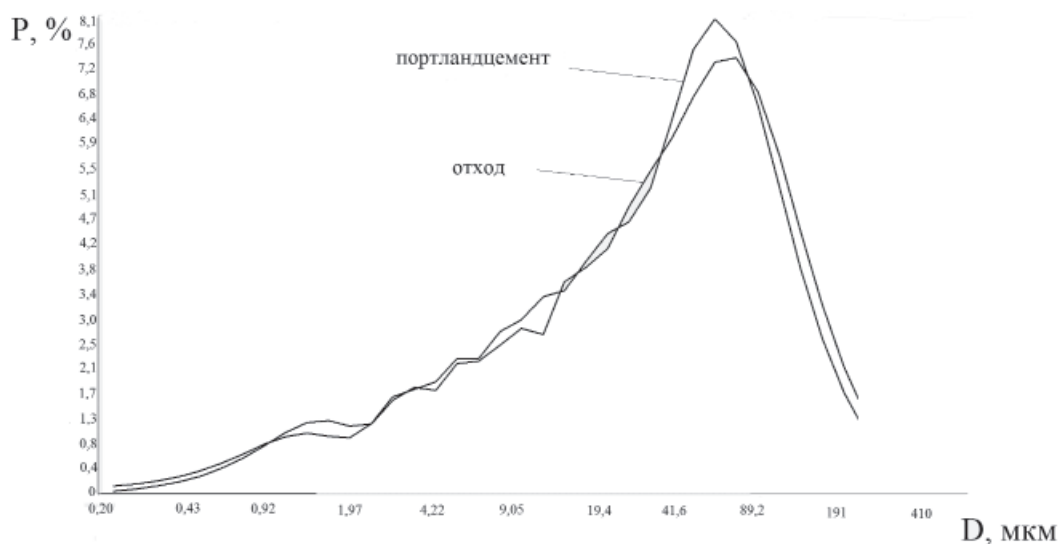


Рис. 2. График распределения частиц отходов обогащения и портландцемента по размерам

Таблица 3

Таблица соответствия частиц (D, мкм) заданным значениям весовой доли

Отход	3,43	8,93	17,1	27,6	39,8	54,1	71	94	135	600
P, %	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Цемент	3,45	8,66	16,2	26,1	38,6	51,4	66	86	123	600
P, %	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

Таблица 4

Таблица весовой доли частиц (P, %), соответствующих заданным значениям части

Отход	13,3	21,6	33	57,3	74,4	82	92,2	96,3	99,7	100
D, мкм	5	10	20	50	80	100	150	200	400	600
Цемент	13,4	22,1	34,1	58,9	77,4	84,8	93,8	97,1	99,8	100
D, мкм	5	10	20	50	80	100	150	200	400	600

С целью установления влияния оптимального количества минерального наполнителя в смешанные цементы вводили их различные дозировки, варьируя количество цемента от 95 до 50 %. Количество отходов обогащения соответственно варьировали от 5 до 50 %. Совместное измельчение сырьевых смесей проводили в фарфоровой ступке до удельной поверхности 300 м<sup>2</sup>/кг.

Для изучения физико-механических характеристик смешанных цементов различных составов формовали образцы-кубики размером 30×30×30 мм, по 3 образца каждого состава на различные сроки испытаний. Испытания проводили в возрасте 7 и 28 сут нормального твердения. Составы смешанных цементов и результаты их физико-механических испытаний приведены в табл. 5.

Таблица 5

Составы смешанных цементов и результаты физико-механических испытаний

Номер образца	Составы смешанных цементов, %		Предел прочности при сжатии в возрасте 7 сут, МПа	Предел прочности при сжатии в возрасте 28 сут, МПа
	Портландцемент	Отходы обогащения		
1	100	0	52,11	68,81
2	95	5	59,68	79,45
3	90	10	68,19	83,56
4	80	20	69,62	84,59
5	70	30	69,32	85,03
6	60	40	22,87	36,7
7	50	50	14,54	18,73

Показатели предела прочности при сжатии полученных смешанных цементов (рис. 3) превосходят показатели предела прочности бездобавочного цемента, соответственно при введении отходов обогащения в количестве 5% – прочность

возрастает на 15%, при введении отходов 10 и 20% – на 22%, а при введении 30% отходов обогащения прочность при сжатии достигает 85,03 МПа, что превосходит прочность бездобавочного цемента на 23%.

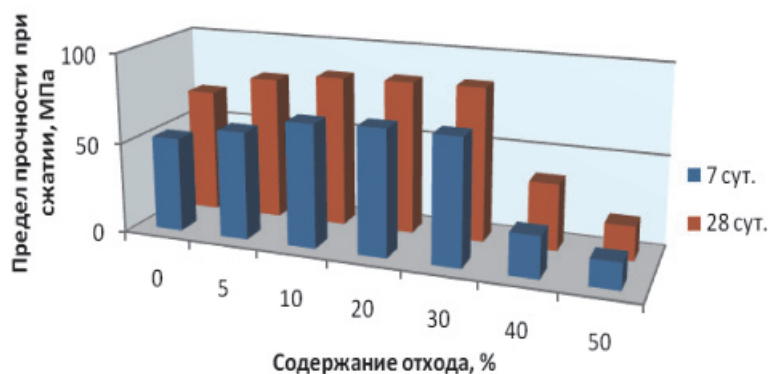


Рис. 3. Зависимость предела прочности при сжатии образцов в различные сроки твердения от составов смешанных цементов

Анализ дифрактограмм гидратированного бездобавочного цемента и смешанных цементов, приготовленных с различным содержанием минерального наполнителя (рис. 4) показывает, что если гидратированный бездобавочный цемент представлен различными по составу и структуре кристаллами гидросиликатов кальция, отмечается закристаллизованный тоберморитовый гидросиликат кальция CSH (I) –  $d, \text{Å} = 9,8; 4,9; 3,07; 2,85; 2,80; 2,40; 2,00; 1,83$ ; портландитом  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  –  $d, \text{Å} = 4,93; 3,11; 2,63; 1,93; 1,79; 1,69$ ;  $\text{CaCO}_3$  –  $d, \text{Å} = 3,85; 3,35; 3,04; 2,49; 2,28; 2,09; 1,93; 1,87$ ; то смешанные цементы с содержанием минеральных добавок в количестве от 5 до 30% имеют существенные отличия, связанные с химическим и минералогическим составом минеральных наполнителей.

При дальнейшем увеличении введения добавки в смешанные цементы в количе-

стве 40 и 50% предел прочности при сжатии этих цементов резко падает. Следует отметить, что динамика нарастания прочности смешанных цементов с различным содержанием добавок в возрасте 7 и 28 суток стабильна и сбросов прочности не наблюдается.

Сравнивая дифрактограммы смешанных цементов с различным содержанием минеральных добавок, следует отметить, что увеличение содержания наполнителя приводит к повышению содержания в составе бета-кварца –  $d, \text{Å} = 4,25; 3,35; 2,45; 2,28; 2,23; 2,12; 1,975; 1,813; 1,668; 1,656$ .

Следует отметить, что в рентгенограммах смешанных цементов появляются дифракционные максимумы, присущие двухкальциевому ферриту  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  –  $d, \text{Å} = 7,148; 5,242; 3,898; 3,696; 3,056; 2,799; 2,714; 2,68; 2,609; 2,456; 2,356; 2,189; 2,082; 1,949; 1,903; 1,884; 1,847; 1,746; 1,669$  [6, 7].



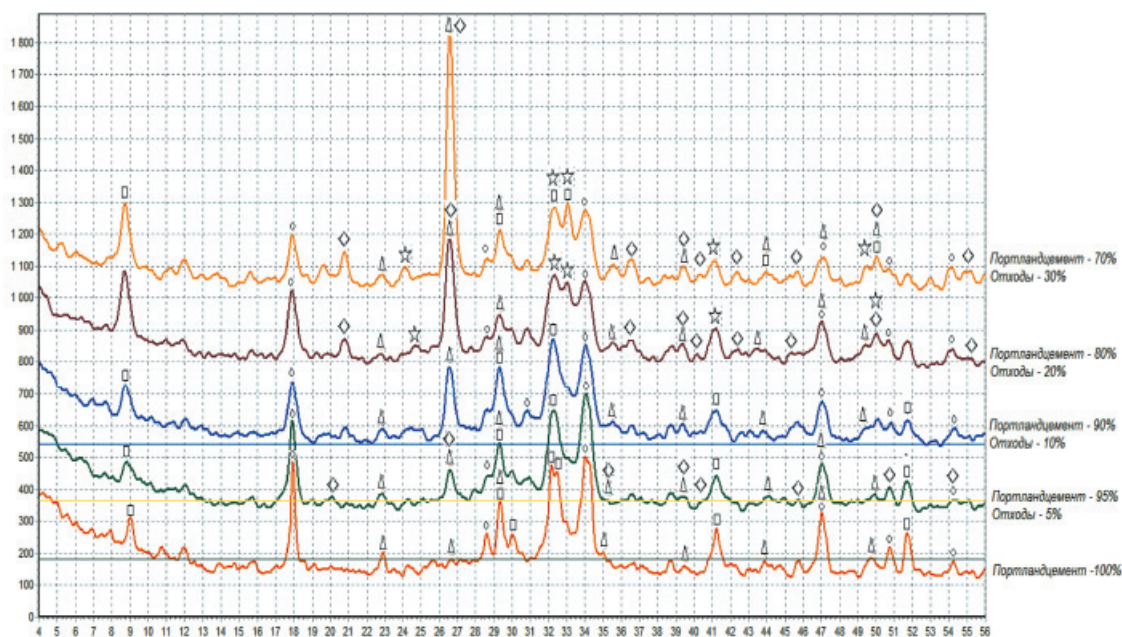


Рис. 4. Диффрактограммы гидратированных смешанных цементов в возрасте 28 сут:  
 □ – CSH(I); ○ – Ca(OH)<sub>2</sub>; ◇ – SiO<sub>2</sub>; Δ – CaCO<sub>3</sub>; ☆ – 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

По нашему мнению, образование этого соединения возникло в результате механохимической активации в процессе приготовления смешанного цемента вследствие помолы сырьевой смеси, что подтверждается результатами исследований методами электронной микроскопии (рис. 4).

Исследования микроструктуры поверхности излома образцов смешанных гидратированных цементов на растровом электронном микроскопе Tescan MIRA 3 LMU выявили различия в микроструктурах смешанных цементов. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия (СЭМ, РЭМ) позволяет получить изображения объёмных электронно-плотных образцов с высоким разрешением путём сканирования образцов тонко сфокусированным пучком электронов.

Возможно получение информации о строении поверхности объекта (топографический контраст, вторичные электроны), о составе объекта (обратно-рассеянные электроны, анализ характеристического рентгеновского излучения) и некоторых других характеристик.

Микроструктуры смешанных цементов с различным содержанием минерального наполнителя отличны, отмечается, что с увеличением содержания минерального наполнителя пористость образцов снижается (рис. 5).

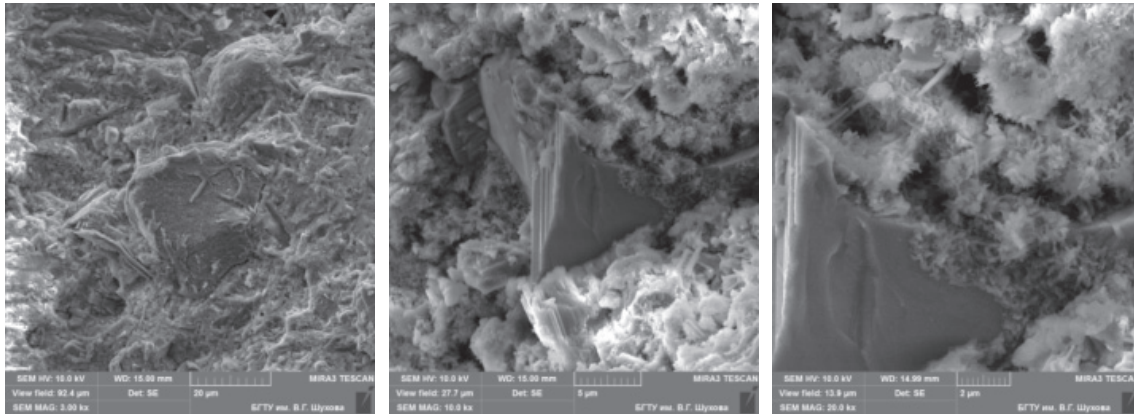
В результате кристаллизации новообразований в порах наблюдается зарастание

пор и уменьшение пористости камня. В цементном камне наблюдается зарастание не только межзернового пространства, но и пор, приводящее к повышению прочности цементного камня.

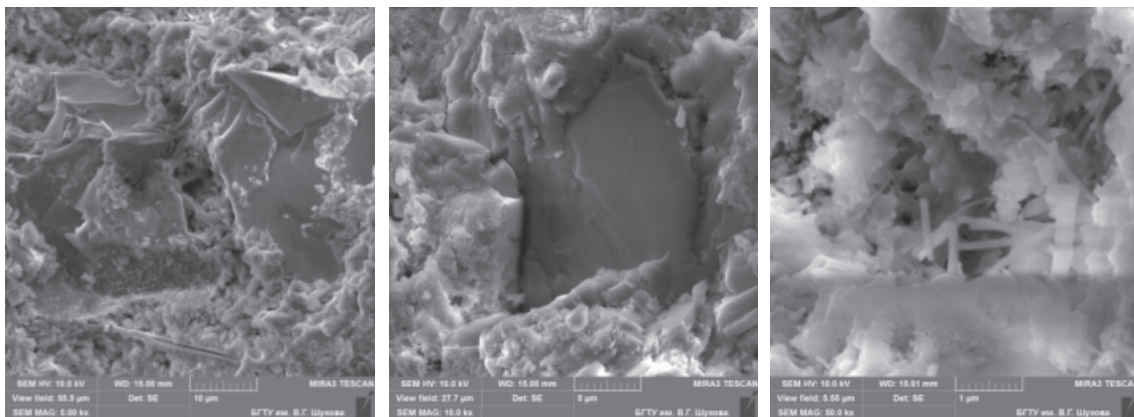
Следует отметить, что полного зарастания пор не наблюдается. Новообразования кристаллизуются на поверхности зерен наполнителя, что отчетливо видно на микрофотографиях и подтверждено результатами микрозондового исследования. Причиной высокой гидратационной активности тонких фракций минерального наполнителя является его высокая удельная поверхность, механохимически активированные поверхностные слои и наполнителя и зерен цемента, а также очень незначительная толщина полученных оболочек (порядка 2 мкм), возникающих на зернах в процессе гидратации, обеспечивают высокие физико-механические показатели, что подтверждается результатами исследований электронной микроскопии.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена возможность получения смешанных цементов с высокими физико-механическими характеристиками на основе отходов флотации и определена оптимальная добавка минерального наполнителя.

*Работа выполнена в рамках реализации программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2012–2016 годы.*



Портландцемент – 90 %, отход – 10 %



Портландцемент – 80 %, отход – 20 %

Рис. 5. Микрофотографии поверхности излома образца смешанных цементов в возрасте 28 сут

**Список литературы**

1. Композиционное вяжущее с использованием кремнистых пород / В.С. Лесовик, В.В. Строкова, А.Н. Кривенкова, Е.И. Ходыкин // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – № 1. – 2009. – С. 25–27.
2. К проблеме повышения эффективности композиционных вяжущих / Р.В. Лесовик, Н.И. Алфимова, Е.А. Яковлев, М.С. Шейченко // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – № 1. – 2009. – С. 30–33.
3. Лесовик Р.В. Активация наполнителей композиционных вяжущих // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 1. – С. 87–89.
4. Лесовик Р.В., Жерновский И.В. Выбор кремнеземосодержащего компонента композиционных вяжущих веществ // Строительные материалы. – № 8. – 2008. – С. 78–79.
5. Получение композиционных вяжущих в различных помольных агрегатах / А.В. Шкарин, Л.Х. Загороднюк, А.Ю. Щекина, И.Г. Лугинина // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 3. – С. 53–57.
6. Строкова В.В., Лесовик Р.В. Оценка микроструктуры искусственных композитов // Строительные материалы. – № 3. – 2007. – С. 97–100.
7. Сухие смеси для отделочных работ на композиционных вяжущих / Г.Г. Ильинская, В.С. Лесовик, Л.Х. Загороднюк, А.С. Коломацкий // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – № 3. – 2012. – С. 15–19.

**References**

1. The composite binder with chert / V.S. Lesovik, V.V. Strokova, A.N. Krivenkova, E.I. Khodykin // Bulletin of the Belgorod State Technological University. V.G. Shukhov. № 1. 2009. pp. 25–27.
2. The problem of improving the efficiency of composite binders / R.V. Woodsman, N.I. Alfimova, E.A. Yakovlev, M.S. Sheichenko // Bulletin of the Belgorod State Technological University. V.G. Shukhov. no. 1. 2009. pp. 30–33.
3. Lesovik R.V. activation fillers composite binding // Bulletin of the Belgorod State Technological University. Shukhov. 2009. no. 1. pp. 87–89.
4. Lesovik R.V., Zhernovski I.V. Selection silica-component composite binders // Building Materials. no. 8. 2008. pp. 78–79.
5. Preparation of composite binders in different grinding units / A.V. Shkarin, L.H. Zagorodnuk, A.J. Shchekina, I.G. Luginin // Bulletin of the Belgorod State Technological University. Shukhov. 2012. no. 3. pp. 53–57.
6. Strokova V.V. Lesovik RV Evaluation of the microstructure of artificial composites // Building Materials. no. 3. 2007. pp. 97–100.
7. Dry mixes for finishing work on composite binders / G.G. Elias, V.S. Lesovik, L.H. Zagorodnuk, A. Kolomatsky // Bulletin of the Belgorod State Technological University. Shukhov. no. 3. 2012. pp. 15–19.

**Рецензенты:**

Хархардин А.Н., д.т.н., профессор кафедры СМийК БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород;  
 Череватова А.В., д.т.н., профессор кафедр СМийК БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород.  
 Работа поступила в редакцию 17.10.2013.