

УДК 691.512:004.82

ИЗВЕСТКОВО-БЕЛИТОВОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ГОКОВ**Шаповалов Н.А., Бушуева Н.П., Панова О.А.***Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Белгород, e-mail: px_2011@list.ru*

При обогащении железной руды методом мокрой магнитной сепарации образуется большое количество отходов, которые складываются в настоящее время в отвалы. В данной статье представлены результаты исследований возможности использования отходов мокрой магнитной сепарации для получения низкообжигового вяжущего известково-белитового состава. При обжиге карбонатно-кремнеземистых смесей с добавкой хвостов мокрой магнитной сепарации (гидравлический модуль $m = 2,22 - 1,43$) при температурах 1100–1200°C получен продукт, в составе которого кроме основных минералов CaO и двухкальциевого силиката содержится ферриты кальция. Причем примеси сырья способствуют образованию гидравлически активных форм ортосиликата кальция – α' - и β -2CaO·SiO₂. Исследована активность полученного вяжущего в смеси с кварцевым песком в автоклавных условиях: физико-механические испытания показали, после 4-часового твердения в гидротермальных условиях прочность вяжущего превышает 40 МПа, а фазовый состав представлен в основном гидросиликатами различной основности, присутствуют гидроферриты кальция. Результаты исследований позволяют качественно оценить продукт обжига известково-белитового состава как основного компонента, участвующего в процессах твердения смешанных вяжущих.

Ключевые слова: вяжущее, известково-белитовое вяжущее, двухкальциевый силикат, модификации, отходы ГОКов, хвосты мокрой магнитной сепарации, обжиг, гидротермальные условия, структура, активность, фазовый состав, гидросиликаты кальция, основность, твердение, гидратация, прочность, атмосферостойкость

CALCIFEROUS-BELITE AGENT ON THE BASIS MINING PROCESSING WORKS' WASTE**Shapovalov N.A. Bushueva N.P., Panova O.A.***The Belgorod state technological university of V.G. Shukhov, Belgorod, e-mail: px_2011@list.ru*

During the process of iron-ore concentration by wet magnetic separation method a large amount of waste, which is now stacked in disposal areas, is formed. The results of research about possibility of using the wet magnetic separation waste for obtaining low burning calciferous-belite agent are presented in this article. When burning carbonate and silica mixture with addition of magnetic separation tailings (hydraulic module $m = 2,22-1,43$) at temperatures of 1100–1200°C, the product received contains in its composition calcium ferrite despite the basic minerals CaO and calcium silicate. At that the mechanical impurities of raw material conduce the formation of hydraulically active forms of calcium orthosilicate – α' - and β -2CaO·SiO₂. The activity of obtained binding agent in mixture with quartz sand in autoclave conditions is analyzed: physical and mechanical tests showed that after a 4-hour process of hardening in hydrothermal conditions binding agent's durability exceeds 40MPa and phase composition contains mainly hydrosilicates of different base strength, and hydrated calcium ferrites are presented. The results of research allow to give a qualitative appraisal of burning's product of calciferous-belite composition as a basic component, participating in the processes of hardening of mixed binding agents.

Keywords: Binding agent, calciferous-belite agent, dicalcium silicate, modifications, mining and processing works' waste, tailings of wet magnetic separation, burning, hydrothermal conditions, structure, activity, phase composition, hydrated calcium silicate, base strength, hardening, hydration, durability, atmospheric durability

В настоящее время для производства строительных материалов гидротермального твердения используется в основном в качестве вяжущего смесь извести с кварцевым песком. Одной из задач повышения эффективности использования минерально-сырьевых ресурсов в народном хозяйстве является утилизация отходов горно-металлургического производства, а также разработка и осуществление мероприятий, обеспечивающих существенное снижение потерь и повышение уровня извлечения полезных ископаемых и компонентов при добыче и переработке сырья. На основе вскрышных пород КМА получено вяжущее автоклавного твердения, свойства которого превосходят известково-кремнеземистое [5]. Разработаны составы смесей для получения вяжущего с использованием различных отходов, в составе которого

вместе с CaO содержится некоторое количество двухкальциевого силиката в виде α' - и β -модификаций [1, 6]. Вяжущее, содержащее CaO и β -2CaO·SiO₂, называют известково-белитовым, при его гидротермальном твердении в присутствии кварца образуются гидросиликаты различной основности [8, 10]. Строительные материалы на основе такого вяжущего характеризуются не только повышенной прочностью в сравнении с традиционным известково-кремнеземистым, но и повышенной стойкостью к воздействию атмосферных осадков, изменениям температуры [3].

Материалы, методы и результаты исследований

Отходы горного производства ОАО «Лебединский ГОК» представлены хвостами мокрой магнитной сепарации (~39%),

которые практически не используются, породами скальной (~38) и рыхлой (~23%) вскрыши [4]. Целью настоящей работы было исследовать возможность использования отходов ГОКов для производства известково-белитового вяжущего (для примера взяли отходы флотации хвостов мокрой магнитной сепарации КМА с содержанием SiO₂ 52,54; Al₂O₃ 0,27; Fe₂O₃ 42,12; Σ(CaO + MgO) 3,36; FeO 3,55 и остальные оксиды 1,74%). Минеральный состав хвостов ММС следующий: кварц до 50%, карбонаты 4–8%, силикаты 6–10%, гематит 30–35%, магнетит 11–12%. Отходы мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов (ММС) Лебединского горно-обогатительного комбината визуально представляют собой техногенный тонкодисперсный песок темно-серого цвета, состоящий из неокатанных частичек кварца (около 50%), полевых шпатов, амфиболов, карбонатов, магнетита, гематита и их агрегатов. Модуль крупности значительно меньше 1, около 80–85% частичек – меньше 0,074 мм, средневзвешенный диаметр 0,08–0,13 мм. Запасы такого песка в отвалах КМА составляют сотни миллионов тонн, что позволяет рассматривать их в качестве мощной сырьевой базы для промышленности строительных материалов, в том числе вяжущих материалов.

Двухкальциевый силикат 2CaO·SiO₂ образуется в температурном интервале 900–1200°C в результате твердофазовой реакции между CaO и SiO₂. Силикату

кальция (Ca₂SiO₄) присущ сложный полиморфизм и связанные с этим объемные изменения, приводящие к саморазрушению материала. Ортосиликаты кальция, насчитывающиеся по разным данным от четырех до шести полиморфных модификаций [9], включают изолированные кремнекислородные тетраэдры SiO₄, связанные ионами Ca²⁺. Известно, что гидравлической активностью в естественных условиях твердения обладают β- и α'-2CaO·SiO₂, γ-модификация твердеет при автоклавной обработке в среде насыщенного водяного пара [2]. Присутствие в сырьевой смеси железосодержащих минералов, в которых ионы железа находятся в различном валентном состоянии Fe³⁺ и Fe²⁺, для получения вяжущего, содержащего двухкальциевый силикат, способствует образованию более высокотемпературной формы α'-2CaO·SiO₂ совместно с β-2CaO·SiO₂ [7].

Цель данной работы – получить вяжущее известково-белитового состава из карбонатно-кремнеземистой смеси, содержащей до 5–10% отходов флотации хвостов мокрой магнитной сепарации ГОКов.

Для получения белитсодержащего вяжущего при корректировке состава исходной смеси вводили отходы ГОКа, содержащие кроме кварца (45–50%) слоистые алюмосиликаты биотит, хлорит в количестве 10–13% и оксиды железа Fe₂O₃ и FeO, суммарное количество которых достигает 40–43%. Химический состав отходов ГОКа представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав используемых отходов ГОКа

Содержание оксидов, мас. %									
П.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	FeO
3,15	52,54	0,27	42,12	1,30	2,03	0,13	1,25	0,36	3,55

Смеси, состоящие из измельченных мела Белгородского месторождения, шлака и отходов ГОКа при различном соотношении (гидравлический модуль смесей равен 2,22; 2,15; 1,63; 1,43), обжигали в силитовой печи при температурах 1000, 1100, 1200°C. После выдержки при заданных температурах продукт обжига подвергался резкому охлаждению, а затем измельчению до остатка на сите 008 не более 15%.

Фазовый состав продукта обжига определяли расчетным путем (табл. 2) с помощью химического и рентгенографического анализов. Продукт обжига по расчетным данным должен содержать от 59,54 до 36,72% 2CaO·SiO₂, от 31,12 до 6,53% CaO в свободном состоянии, от 30,75 до 20,67% алюминиа-

тов и ферритов кальция. Причем содержание 2CaO·Fe₂O₃ составляет ~ 10–21%.

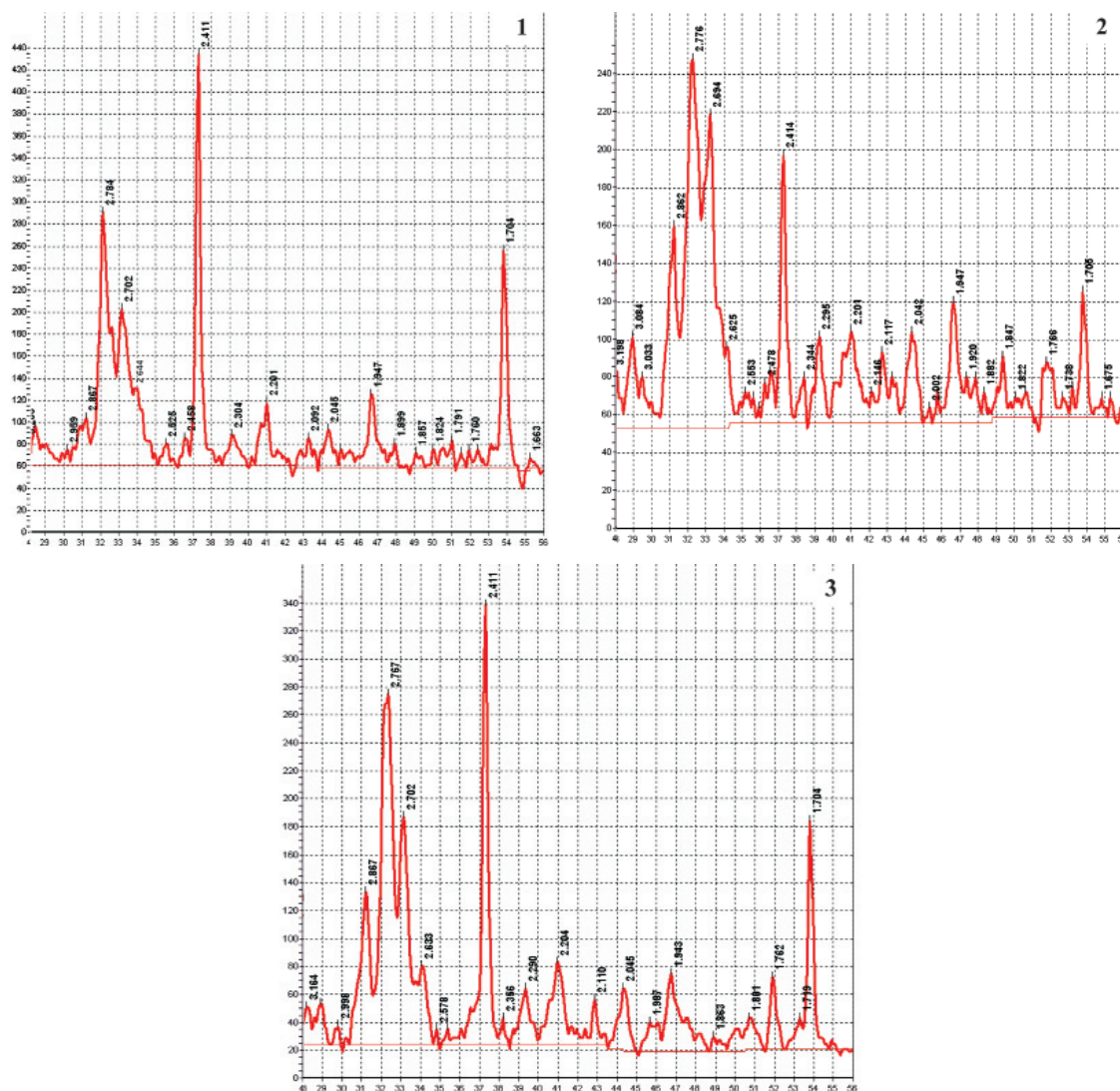
По данным химического анализа, содержание CaO_{своб} в продукте обжига составляет при температуре 1000°C 40,6...53,2%, 1100°C – 34,4...45,3%, 1200°C – 25,0...37,2%, причем с повышением гидравлического модуля его количество повышается, а с повышением температуры понижается.

Анализируя результаты рентгенофазового анализа (рисунок), однозначно можно утверждать, что они подтверждают данные химического метода исследований. Отчетливые дифракционные максимумы 2,784; 2,41; 1,70 Å свидетельствуют о содержании CaO_{своб} а 2,784; 2,743; 2,17 Å – α- и β-2CaO·SiO₂.

Расчетный фазовый состав продукта обжига

Смесь	Гидравлический модуль m	Содержание фазы, мас. %			
		$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}_{\text{своб.}}$
1	2	3	4	5	6
1	2,22	36,72	7,33	20,89	31,12
2	2,15	49,02	10,91	9,76	24,32
3	1,63	59,54	13,40	9,66	9,98
4	1,43	56,04	11,97	18,78	6,53
5*	2,11	58,82	13,78	0,36	19,41
6*	1,69	67,05	15,75	0,42	8,05

Примечание. * – смеси 5, 6 – без хвостов мокрой магнитной сепарации.



Рентгенограммы продукта обжига:
1, 2, 3 – из смесей 1, 4, 5 соответственно

Небольшие пики по высоте 2,98; 2,96; 2,50; 2,702; 2,44; 1,945 Å соответствуют присутствию в небольшом количестве $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$

и $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. При увеличении содержания в составе исходной смеси отходов ГОКов (гидравлический модуль уменьшается от 2,22 до 1,43) приводит к увеличению содер-

жания ферритов кальция, причем в фазовом составе обнаружены кристаллы $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ в достаточно большом количестве.

Таким образом, присутствие ионов железа Fe^{3+} и Fe^{2+} , в сырьевой смеси способствует не только образованию ферритов кальция, но и стабилизирует гидравлически активные формы двухкальциевого силиката α - и β -модификации.

При повышении гидравлического модуля содержание CaO в свободном состоянии повышается, а при повышении температуры – понижается. Содержание двухкальциевого силиката в виде α - и β -модификаций – наоборот. Наличие в продуктах обжига ферритов кальция предопределяет повышенную активность к твердению и росту прочности в гидротермальных условиях.

Следовательно, для получения известково-белитового вяжущего на основе металлургического шлака и отходов флотации хвостов мокрой магнитной сепарации ГОКа необходимо взять сырьевую смесь шлак + белгородский мел + отход ГОКа, соотношение которых обеспечит значение $m = 2,22 - 1,43$, и обжигать при температуре $1000-1200^\circ\text{C}$, что позволит получить продукт, в составе которого основные кристаллические фазы – CaO , α - и β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Причем получение такого вяжущего приведет к значительному снижению расхода топлива на обжиг, т.к.

основные затраты энергии расходуются на процесс декарбонизации. Сырьевая смесь содержит только 50–70% карбонатного компонента, а модификации $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, алюминаты и ферриты кальция образуются в результате твердо-фазовых реакций, которые идут с выделением тепла.

Активность полученного продукта обжига в гидротермальных условиях оценивали по прочности при сжатии автоклавированных при температуре 175°C и давлении насыщенного пара 0,8 МПа по режиму 2–4–3 образцов, сформованных из смеси продукта обжига и кварцевого песка. Известково-белитовое вяжущее и кварцевый песок в соотношении 1:1 подвергали совместному помолу до остатка на сите 008 не более 15%. Так как температура получения известково-белитового вяжущего не превышает 1200°C , то следует ожидать, что в продукте обжига оксид кальция находится в мелкокристаллическом состоянии, способном полностью взаимодействовать с водой с образованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в течение 25 минут. Количество воды для затворения рассчитывали с учетом содержания CaO в продукте обжига, испарения воды при гидратации извести и необходимого количества влаги для формования образцов. После автоклавной обработки образцы испытывали на прочность при сжатии и определяли $\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{своб}}$ (табл. 3).

Таблица 3

Свойства известково-белитово-кремнеземистого вяжущего гидротермального твердения (по режиму 2–4–2)

m вяжущего ИБ-состава	Температура обжига, $^\circ\text{C}$	Формовочная влажность, %	Прочность при сжатии, МПа	Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{своб}}$, %
2,22	1000	6,70	23,57	2,5
	1100	6,67	26,12	1,3
	1200	6,68	27,07	0,8
1,43	1000	6,69	28,45	0,5
	1100	6,69	36,62	0,5
	1200	6,70	41,72	0,2
2,11*	1000	6,50	22,40	5,9
	1100	6,71	23,75	3,8
	1200	6,68	24,04	1,6

Пр и м е ч а н и е . * вяжущее без использования отходов ГОКов.

Анализируя полученные данные (табл. 3), видно, чем больше в вяжущем содержится α - и β -модификаций $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, тем выше прочность после 4-х часов гидротермального твердения, а значит, и активность вяжущего.

По содержанию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в свободном состоянии можно сделать следующий вывод: используя хвосты мокрой магнитной

сепарации для получения известково-белитового вяжущего, он при гидротермальном твердении практически полностью усваивается в гидросиликаты кальция. Несколькo повышенное количество гидроксида кальция в ИБВ ($m = 2,22$ и $t_{\text{обж}} - 1100^\circ\text{C}$) объясняется недостаточным временем выдержки при автоклавной обработке. Следует отметить, что все образцы не испытыва-

ли неравномерность изменения объема при гидротермальном твердении, что свидетельствует об отсутствии в продукте обжига крупнокристаллического оксида кальция (перезжога).

По данным РФА, при твердении образуются гидросиликаты различной основности, как низкоосновные, например, $\text{CSH(I)} - 3,07; 2,80; 1,83 \text{ \AA}$, которые преобладают, так и высокоосновные – α -гидрат C_2S с дифракционными отклонениями $4,22; 3,90; 2,87 \text{ \AA}$, обеспечивающие прочность и устойчивость структуры к атмосферным воздействиям. При использовании известково-белитового вяжущего, содержащего ферриты кальция, после автоклавного твердения обнаружены новообразования состава $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, присутствие которых также способствует упрочнению структуры.

Следовательно, использование отходов флотации хвостов мокрой магнитной сепарации ГОКов возможно в качестве компонента низкообжигового известково-белитового вяжущего гидротермального твердения, достаточно высокоактивного.

Список литературы

1. А.с. СССР № 1655946. Бушуева Н.П., Воробьев Х.С., Соколовский В.А., Кудярова Н.П. Вяжущее для изготовления изделий автоклавного твердения // 1991. Бюл. № 22. 7 с.
2. Воробьев Х.С., Соколовский В.А. Влияние системы твердения и кристаллической структуры на гидратационные свойства некоторых силикатов и алумоферритов кальция в условиях автоклавной обработки // Шестой международный конгресс по химии цемента. Т. 2. Книга 2. Гидратация и твердение цемента. – М.: Стройиздат. 1976. – С. 155–159.
3. Гостищева М.А., Кудярова Н.П., Красников П.Ю. Активизация процесса гидратации MgO и C_2S в автоклавных условиях // Известия высших учебных заведений. Серия Строительство. – 2007. – № 9. – С. 23–27.
4. Решение проблемы утилизации техногенного сырья КМА / А.М. Гридчин, Г.А. Лесовик, Е.Н. Авилова, Е.С. Глаголев // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 4. – С. 7–11.
5. Кудярова Н.П., Бушуев М.А. Вяжущее автоклавного твердения на основе вскрышных пород Курской магнитной аномалии // Успехи современного естествознания. – 2004. – № 2. – С. 116–117.
6. Кудярова Н.П., Цыпченко Н.В. Вяжущее на основе сталеплавильных шлаков // Известия высших учебных заведений «Серия Строительство». – 2004. – № 5. С. 48–50.
7. Шаповалов Н.А., Бушуева Н.П., Панова О.А. Влияние железосодержащих минералов на процесс образования двухкальциевого силиката // «Технические науки — от теории к практике»: материалы XXI международной заочной научно-практической конференции. (15 мая 2013 г.). – Новосибирск: Изд. «СибАК», 2013. – С. 146–152.
8. Шаповалов Н.А., Бушуева Н.П., Панова О.А. Особенности процессов взаимодействия в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в присутствии некоторых железосодержащих минералов // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6 (часть 6). – С. 1372–1376.
9. Шманина Е.А. Сравнительная характеристика электронного строения структурных фрагментов двухкальциевого силиката в различных полиморфных модификациях // Научный поиск. Технические науки: материалы третьей научной конференции аспирантов и докторантов. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2011. – Т. 2. – С. 191–195.
10. A composite refractory binder based on stabilized belite / R.R. Gareev, A.S. Korolev, M.Kh. Shaimov, B.Ya. Trofimov // Refractories and Industrial Ceramics. – 2006. – Vol. 47. – № 6. – P. 381–385.

References

1. С.с. СССР № 1655946. Bushueva N.P., Vorob'ev Kh.S., Sokolovskiy V.A., Kudayarova N.P. Vyazhuschee dlya izgotovleniya izdeliy avtoklavnoy tverdeniya // 1991. Byul. no. 22.
2. Vorob'ev Kh. S., Sokolovskiy V.A. Vliyanie sistemy tverdeniya I kristallicheskoj struktury na gidratatsionnye svoystva nekotorykh silikatov I alumoferritov kaltsiya v usloviyakh avtoklavnoy obrabotki // Shestoy mezhdunarodnyy congress po khimii tsementa. T. 2. Kniga 2. Gidratatsiya I tverdenie tsementa. M.: Stroyizdat. 1976. pp. 155–159.
3. Gostischeva M.A., Kudayarova N.P., Krasnikov P.U. Aktivizatsiya protsessov gidratatsii MgO i C_2S v avtoklavnykh usloviyakh // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya Stroitelstvo. 2007. no. 9. pp. 23–27.
4. Gridchin A.M., Lesovik G.A., Avilova E.N., Glagolev E.S. Reshenie problemy utilizatsii tekhnogennoy syr'ya KMA // Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova. 2009. no. 4. pp. 7–11.
5. Kudayarova N.P., Bushuev M.A. Vyazhuschee avtoklavnoy tverdeniya na osnove vskryshnykh porod Kurskoy magnitnoy anomalii / N.P. Kudayarova, M.A. Bushuev // Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya. 2004. no. 2. pp. 116–117.
6. Kudayarova N.P., Tsypchenko N.V. Vyazhuschee na osnove staleplavilnykh shlakov / N.P. Kudayarova, N.V. Tsypchenko // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya Stroitelstvo. 2004. no. 5. pp. 48–50.
7. Shapovalov N.A., Bushueva N.P., Panova O.A. Vliyanie zhelezosoderzhaschikh mineralov na protsess obrazovaniya dvukhkaltsievogo silikata / N.A. Shapovalov, N.P. Bushueva, O.A. Panova // «Tekhnicheskie nauki — ot teorii k praktike»: materialy XXI mezhdunarodnoy zaочноy nauchno-prakticheskoy konferentsii. (15 maya 2013). Novosibirsk: Izd. «SibAK», 2013. pp. 146–152.
8. Shapovalov N.A., Bushueva N.P., Panova O.A. Osobennosti protsessov vzaimodeystviya v sisteme $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ v prisutstvii nekotorykh zhelezosoderzhaschikh mineralov / N.A. Shapovalov, N.P. Bushueva, O.A. Panova // Fundamentalnye issledovaniya. no. 6 (chast' 6). 2013. pp. 1372–1376.
9. Shmanina E.A. Sravnitel'naya kharakteristika elektronnoy stroeniya dvukhkaltsievogo silikata v razlichnykh polimorfnykh modifikatsiyakh // Nauchnyy poisk. Tekhnicheskie nauki: materialy tret'ey nauchnoy konferentsii aspirantov I doktorantov. Chelyabinsk: Izdatelskiy tsentr YUUrGU. 2011. T. 2. pp. 191–195.
10. A composite refractory binder based on stabilized belite / R.R. Gareev, A.S. Korolev, M.Kh. Shaimov, B.Ya. Trofimov // Refractories and Industrial Ceramics. 2006. Vol. 47. no. 6. pp. 381–385.

Рецензенты:

Барбанягрэ В.Д., д.т.н., профессор кафедры технологии цемента и композиционных материалов Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, г. Белгород;

Хархардин А.Н., д.т.н., профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, г. Белгород.

Работа поступила в редакцию 19.07.2013.