

УДК 691.512:004.82

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ВЯЖУЩЕГО АВТОКЛАВНОГО ТВЕРДЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ФЛОТАЦИИ ХВОСТОВ МОКРОЙ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ

Шаповалов Н.А., Бушуева Н.П., Панова О.А.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород, e-mail: px_2011@list.ru

Одним из перспективных направлений при разработке технологий производства строительных материалов является использование вторичных ресурсов промышленности, в том числе металлургической и горнорудной. В данной статье оценена возможность использования отходов флотации хвостов мокрой магнитной сепарации (ММС) для получения низкообжигового вяжущего известково-белитового состава, представлен расчетный фазовый состав продукта обжига, который подтвержден методами физико-химического анализа, оценена необходимость оптимизации состава известково-белитово-кремнеземистого вяжущего автоклавного твердения. Установлено, что введение отходов флотации хвостов ММС в состав сырьевой смеси, содержащей мел и шлак, (гидравлический модуль $m = 2,22 - 1,43$), приводит к получению продукта обжига, содержащего CaO и двухкальциевый силикат, алюминаты и ферриты кальция. Получено: при приготовлении вяжущего автоклавного твердения на основе продукта обжига известково-белитового состава необходимо вводить кварцевый песок ($S_{\text{уд}} \sim 300 \text{ м}^2/\text{кг}$) в количестве, соответствующем содержанию CaO_{своб.}. При таком соотношении после шестичасового гидротермального твердения прочность структуры вяжущего составляет около 70 МПа, а оксид кальция и SiO₂ практически полностью усваиваются в гидросиликаты.

Ключевые слова: вяжущее, двухкальциевый силикат, оксид кальция, отходы флотации, хвосты мокрой магнитной сепарации, гидроксид кальция, кварц, активность, фазовый состав, гидротермальная обработка, твердение, прочность, гидросиликаты, гидроферриты, гидрогранаты кальция

OPTIMIZATION OF STRUCTURE OF KNITTING AUTOCLAVE CURING WITH USE OF WASTE OF FLOTATION OF TAILS OF WET MAGNETIC SEPARATION

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

One of the perspective directions when developing production technologies of construction materials is use of secondary resources of the industry, including metallurgical and mining. In this article possibility of use of waste of flotation of tails of wet magnetic separation for receiving knitting the low temperature of roasting of limy and belite structure is estimated, the settlement phase structure of a product of roasting which is confirmed with methods of the physical and chemical analysis is presented, need of optimization of structure of limy and belite and silicic knitting autoclave curing is estimated. It is established, introduction of waste of flotation of tails of a wet magnetic separation (WMS) in composition of the raw mix containing chalk and slag, (the hydraulic module $m = 2,22 - 1,43$) leads to receiving a product of the roasting containing CaO and two-calcic silicate, aluminates and calcium ferrite. It is received, at preparation of knitting autoclave curing on the basis of a product of roasting of limy and belite structure it is necessary to enter quartz sand ($S_{\text{specific}} \sim 300 \text{ m}^2/\text{kg}$) in the quantity corresponding to the maintenance of CaO_{free}. At such ratio after six-hour hydrothermal curing durability of structure of the knitting makes about 70 MPa, and oxide of calcium and SiO₂ are almost completely acquired in hydrosilicates.

Keywords: knitting, two-calcic silicate, calcium oxide, flotation waste, tails of wet magnetic separation, calcium hydroxide, quartz, activity, phase structure, hydrothermal processing, curing, durability, hydrosilicates, hydroferrite, calcium hydrogrenades

При производстве изделий автоклавного твердения используются различные вяжущие, содержащие известь, портландцемент, отходы металлургической промышленности и др. [3, 4, 6]. Существуют данные о разработке составов сырьевых смесей, при низкотемпературном обжиге которых образуются наряду с оксидом кальция минералы портландцементного клинкера α' - и β -2CaO·SiO₂, алюминаты и ферриты кальция [8, 1]. По преобладающему содержанию отдельных фаз – CaO и 2CaO·SiO₂ – вяжущие называют известково-белитовыми.

Современные технологии производства вяжущих материалов строительного назначения предусматривают широкое использование различных техногенных продуктов,

целесообразность применения которых диктуется основными факторами: необходимостью экономии сырьевых ресурсов, защиты окружающей среды и стремлением достичь высоких технико-экономических показателей преимущественно за счет снижения топливно-энергетических затрат. Важным поставщиком сырья для производства вяжущих материалов являются горнодобывающие и горнообогатительные производства. Известны примеры эффективного применения вскрышных пород железорудных бассейнов [3], позволяющих получать не только высокоактивные вяжущие, но и способные твердеть в различных условиях.

На основе мела, металлургических шлаков и отходов флотации хвостов мокрой

магнитной сепарации получен продукт, содержащий CaO, двухкальциевый силикат и обладающий высокой активностью в гидротермальных условиях [11, 13]. Изучено влияние некоторых минеральных составляющих отходов флотации хвостов мокрой магнитной сепарации на процесс синтеза вяжущего, образования минералов при обжиге [10, 2]. Поскольку одна из основных фаз вяжущего – оксид кальция, то для установления необходимого ионного равновесия в системе CaO-H₂O и обеспечения максимально активного состояния оксида кальция при твердении нужна определенная рН-среда, что достигается присутствием ионов примесей [7, 12]. Для использования такого продукта, содержащего CaO и 2CaO·SiO₂, при изготовлении изделий автоклавного твердения необходимо установить оптимальное соотношение в вяжущем – продукт обжига: кварцевый песок.

Вяжущее для изготовления изделий автоклавного твердения состоит из тонкоиз-

мельченных ($S_{удел} \sim 250 - 300 \text{ м}^2/\text{кг}$) продукта обжига известково-белитового состава и кварцевого песка. Для определения их оптимального соотношения необходимо знать фазовый состав, содержание главных минералов, образующихся в процессе обжига. Продукт обжига смеси, содержащей мел, металлургический шлак и отходы флотации хвостов мокрой магнитной сепарации (гидравлический модуль $m = 2,22 - 1,43$), 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% алюминатов и ферритов кальция (табл. 1). Причем содержание 2CaO·Fe₂O₃ составляет более 10%. По данным химического анализа содержание оксида кальция CaO_{своб} составляет при температуре 1000°C 40,6–53,2%, 1100°C – 34,4 – 45,3%, 1200°C – 25,0 – 437,2%, причем с повышением гидравлического модуля содержание CaO_{своб} повышается, а с повышением температуры понижается.

Таблица 1

Расчетный фазовый состав продукта обжига

| Смесь | Гидравлический модуль m | Содержание фазы, мас. % | | | |
|-------|-------------------------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| | | 2CaO·SiO ₂ | CaO·Al ₂ O ₃ | 2CaO·Fe ₂ O ₃ | CaO _{своб} |
| 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

Данные рентгенофазового анализа, выполненного на рентгенофлуоресцентном спектрометре серии ARL 9900 WorkStation с встроенной системой дифракции, подтверждают расчетный фазовый состав продукта обжига. Отчетливые дифракционные максимумы 2,784; 2,41; 1,70 Å свидетельствуют о содержании CaO_{своб}, а 2,784; 2,743; 2,17Å – α- и β-2CaO·SiO₂. Небольшие пики по высоте 2,98; 2,96; 2,50; 2,702; 2,44; 1,945 Å соответствуют присутствию в небольшом количестве CaO·Al₂O₃, 3CaO·Al₂O₃, CaO·Fe₂O₃ и 2CaO·Fe₂O₃. Увеличение содер-

жания в составе исходной смеси отходов ГОКов (гидравлический модуль уменьшается от 2,22 до 1,43) приводит к повышению содержания ферритов кальция, причем в фазовом составе обнаружены кристаллы 2CaO·Fe₂O₃ и CaO·Fe₂O₃ в достаточно большом количестве.

Кварцевый песок Нижнеольшанского месторождения, используемый для приготовления вяжущего гидротермального твердения, по химическому (табл. 2) и минералогическому составу удовлетворяет требованиям нормативного документа ОСТ 21-1-80 [9].

Таблица 2

Химический состав кварцевого песка

| Оксид | SiO ₂ | R ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | F ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ |
|--------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------|------|-----------------|
| Содержание, мас. % | 89,1 | 3,59 | 2,6 | 1,33 | 1,25 | 0,58 | 0,21 |

Модуль крупности песка (сумма полных остатков на стандартных ситах, отнесенная к 100) составляет $M_k = 1,22$. Минералогический состав песка: кварц – 75-83 %, глинистые примеси – 3,5 – 6,2 %, органические примеси – 0,18 – 2,1 %, CaCO_3 – 2,2-3,1 %, содержание слюдяных и гидрослюдяных минералов – не более 0,02 %, содержание сернистых соединений – не более 0,1 %.

Активность полученного продукта обжига в гидротермальных условиях оценивали по прочности при сжатии автоклавированных при температуре 175 °С и давлении насыщенного пара 0,8 МПа по режиму 2-6-3 образцов, сформованных из смеси продукта обжига и кварцевого песка. Ранее известково-белитовое вяжущее и кварцевый песок в соотношении 1:1 (по аналогии известково-кремнеземистому вяжущему) подвергали совместному помолу до остатка на сите 008 не более 15 % [13]. Прочность образцов этого вяжущего после гидротермальной обработки составила 23,57 – 41,72 МПа. Кварц, содержащийся в кварцевом песке, в гидротермальных условиях взаимодействует с гидроксидом кальция с образованием гидросиликатов, которые обеспечивают нужные эксплуатационные свойства. Причем в гидротермальных условиях при взаимодействии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 образуются преимущественно низко-

основные гидросиликаты кальция состава $\text{CaO}_{0,8-1} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Поэтому при введении в вяжущее определенного количества тонкодисперсного кварцевого песка, необходимого для процесса твердения, нужно учесть содержание $\text{CaO}_{\text{своб.}}$ в продукте обжига. Следовательно, необходимо вводить кварцевый песок в количестве, соответствующем содержанию CaO , содержащемуся в продукте обжига и находящемуся в свободном состоянии. Избыточное количество используемого тонкоизмельченного песка приводит к повышению водопотребности и формовочной влажности силикатной смеси, а готовое изделие характеризуется пониженной прочностью.

Так как температура получения известково-белитового вяжущего не превышает 1200 °С, то следует ожидать, что в продукте обжига оксид кальция $\text{CaO}_{\text{своб.}}$ 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 $\text{CaO}_{\text{своб.}}$ 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 2-6-2)

| Продукт обжига (ПО) | | | Соотношение ПО: кварц. песок | Формовочная влажность, % | Прочность при сжатии, МПа | Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{своб.}}$ % |
|---------------------|--------------|--|------------------------------|--------------------------|---------------------------|---|
| m | t обжига, °С | Содержание $\text{CaO}_{\text{своб.}}$ % | | | | |
| 2,22 | 1000 | 32,55 | 75,4:24,6 | 6,50 | 35,33 | 0,55 |
| | 1100 | 31,80 | 75,9:24,1 | 6,47 | 37,40 | 1,21 |
| | 1200 | 15,05 | 86,9:13,1 | 6,58 | 38,95 | 0,93 |
| 1,43 | 1000 | 16,04 | 86,2:13,8 | 6,49 | 38,08 | 0,20 |
| | 1100 | 13,62 | 88,0:12,0 | 6,59 | 53,48 | 0,45 |
| | 1200 | 8,22 | 92,4:7,6 | 6,60 | 69,90 | 0,03 |
| 2,11* | 1000 | 25,31 | 79,8:20,2 | 6,50 | 27,53 | 1,45 |
| | 1100 | 15,15 | 86,8:13,2 | 6,53 | 46,87 | 0,82 |
| | 1200 | 19,33 | 83,8:16,2 | 6,49 | 45,80 | 1,25 |

Примечание: * вяжущее без использования отходов ГОКов

Известково-кремнеземистое вяжущее (соотношение известь: песок = 1:1) на основе извести, полученной при температурах 1100, 1200 °С, приобретает прочность при сжатии после 6 часов гидротермального

твердения 38,5; 39,3 МПа соответственно. Использование шлака для получения известково-белитового вяжущего позволяет получить более высокую активность после автоклавного твердения (до 46,87 МПа).

Введение в сырьевую смесь для получения вяжущего отходов флотации, содержащих гематит, слоистые алюможелезистые силикаты и другие минералы, еще в большей степени повышает активность вяжущего после гидротермального твердения ($m = 1,43$, $R_{сж.} = 53,48 - 69,90$ МПа), причем чем выше температура обжига, тем выше содержание двухкальциевого силиката, ферритов и алюминатов кальция и прочность при сжатии после автоклавной обработки.

Анализ полученных данных (табл. 3) свидетельствует, что увеличение содержания в вяжущем α - и β -модификаций $2CaO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot Fe_2O_3$ и $2CaO \cdot Fe_2O_3$ приводит к повышению прочности после 6-ти часов гидротермального твердения, а значит и активности вяжущего.

По содержанию $Ca(OH)_2$ в свободном состоянии можно сделать следующий вывод: используя отходы флотации хвостов мокрой магнитной сепарации для получения известково-белитового вяжущего, $Ca(OH)_2$ при гидротермальном твердении практически полностью усваивается в гидросиликаты кальция. Следует отметить, что все образцы не испытывали неравномерности изменения объема при гидротермальном твердении, что свидетельствует об отсутствии в продукте обжига крупнокристаллического оксида кальция (пережога).

В гидротермальных условиях происходят процессы растворения, гидратации минералов вяжущего, взаимодействия компонентов смеси с образованием гидросиликатов, гидроалюминатов, гидроферритов кальция. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о присутствии гидросиликатов кальция различной основности, причем преобладающей фазой является гидрат $\alpha-C_2S$ (d 3,54; 2,87; 2,60 Å), низкоосновных гидросиликатов кальция типа $CSH(I)$ (d 3,07; 2,80 Å). В продукте гидратации обнаружены также гидроферрит кальция $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$ (d 4,50; 2,07; 1,71 Å), гидрогранаты алюможелезистого состава (d 2,72; 2,80 Å). Дифракционные максимумы, характерные для кварца, отсутствуют, что свидетельствует о практически полном связывании SiO_2 в гидросиликаты и гидрогранаты.

Наличие гидросиликатов различной основности обеспечивает достаточно высокую прочность и устойчивость структуры к атмосферным воздействиям, а присутствие гидратных железистых и алюможелезистых силикатов также способствует уплотнению и упрочнению структуры. Причем низкоосновные гидросиликаты, обладая волокнистой структурой, армируют изделия, предохраняют повышенную

прочность при изгибе, что расширяет области использования вяжущего, в том числе, возможно и при получении теплоэффективных композиционных материалов [5].

Список литературы

1. Бушуева Н.П., Воробьев Х.С., Соколовский В.А., Кудеярова Н.П. Вяжущее для изготовления изделий автоклавного твердения // А.с. СССР № 1655946. 1991. Бюл. № 22.
2. Беседин П.В., Ивлева И.А., Мосьпан В.И. Термические исследования сырьевых шихт композиционных стеновых материалов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2005. – № 10. – С. 31-34.
3. Гридчин А.М., Лесовик Г.А., Авилова Е.Н., Глаголев Е.С. Решение проблемы утилизации техногенного сырья КМА // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 4. – С. 7-11.
4. Гуревич Б.И., Тюкавкина В.В. Вяжущие материалы из шлаков черной и цветной металлургии // Цветная металлургия. – 2007. – № 4. – С.10-16.
5. Ивлева И.А. Структурно-текстурные особенности и свойства теплоэффективного композиционного материала // «Технические науки – от теории к практике»: материалы XX международной заочной науч.-практ. конференции (17 апреля 2013 г.). Новосибирск: Изд. СибАК, 2013. № 20. С. 119-127.
6. Кудеярова Н.П. Вяжущие автоклавного твердения: учеб. пособ. для студентов вузов, обучающихся по специальности «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов». Белгород: Изд-во БГТУ, 2005. 78 с.
7. Кудеярова Н.П., Бушуева Н.П., Бушуев Д.А. Ионные равновесия в системе $CaO-H_2O$ // В сб.: «Инновационные материалы и технологии» (XX научные чтения). Белгород: Изд-во БГТУ, 2011. Ч. 3. С. 70-73.
8. Кудеярова Н.П., Цыпченко Н.В. Вяжущее на основе сталеплавильных шлаков // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2004. № 5. С. 48-50.
9. ОСТ 21-1-80. Песок для производства изделий автоклавного твердения.
10. 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 науч.-практ. конференции. (15 мая 2013г.). Новосибирск: Изд-во СибАК, 2013. С. 146-152.
11. Шаповалов Н.А., Бушуева Н.П., Панова О.А. Известково-белитовое вяжущее на основе отходов ГОКов // Фундаментальные исследования. 2013. №. 8. С. 1368-1372.
12. Шаповалов Н.А., Бушуева Н.П., Панова О.А. Особенности процессов взаимодействия в системе $CaO-SiO_2-H_2O$ в присутствии некоторых железосодержащих минералов // Фундаментальные исследования. – 2013. – №. 6. – С. 1372-1376.
13. Shapovalov N.A., Bushueva N.P., Panova O.A. Low roasting cementitious matter of lime-belite components using flotation waste of residual dumps of wet magnetic separation at the mining and processing complex // World Applied Sciences Journal. 2013. T.25. №12. С. 1758-1762.

References

1. С.с. SSSR no. 1655946. Bushueva N.P., Vorob'ev Kh.S., Sokolovskiy V.A., Kudayarova N.P. Vyazhushee dlya izgotovleniya izdeliy avtoklavnogo tverdeniya // 1991. Byul. no. 22.

2. Besedin P.V., Ivleva I.A., Mospan V.I. Termicheskie issledovaniya kompozitsionnykh stenovykh materialov // Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova. 2005. no. 10. pp. 31-34.
3. Gridchin A.M., Lesovik G.A., Avilova E.N., Glagolev E.S. Reshenie problemy utilizatsii tekhnogennogo syrya KMA // Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V.G. Shukhova. 2009. no. 4. pp. 7-11.
4. Gurevich B.I., Tukavkina V.V. Vyazhushchie materialy iz shlakov chernoy i tsvetnoy metallurgii // Tsvetnaya metallurgiya. 2007. no. 4. pp. 10-16.
5. Ivleva I.A. Strukturno-teksturnye osobennosti i svoystva teploeffektivnogo kompozitsionnogo materiala // «Tekhnicheskie nauki — ot teorii k praktike»: materialy XX mezhdunarodnoy zaochnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. (17 aprelya 2013 г.). Novosibirsk: Izd. SibAK, 2013. pp. 119-127.
6. Kudayarova N.P. Vyazhushchie avtoklavnogo tverdeniya: ucheb. posob. dlia studentov vuzov, obuchuschichsya po spetsialnosti «Khimicheskaya tekhnologiya tugoplavkikh nemetallicheskih i silikatnykh materialov». Belgorod: Izd-vo BGTU, 2005. 78 p.
7. Kudayarova N.P., Bushueva N.P., Bushuev D.A. Ionnye ravnovesiya v sisteme CaO-H₂O // V sb.: «Innovatsionnye materialy i tekhnologii» (XX nauchnye chteniya). Belgorod: Izd-vo BGTU, 2011. Ch. 3. pp. 70-73.
8. Kudayarova N.P., Tsypchenko N.V. Vyazhushchee na osnove staleplavilnykh shlakov // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Stroitelstvo. 2004. no. 5. pp. 48-50.
9. OST 21-1-80. Pesok dlia proizvodstva izdeliy avtoklavnogo tverdeniya.
10. Shapovalov N.A., Bushueva N.P., Panova O.A. Vliyanie zhelezosoderzhaschikh mineralov na protsess obrazovaniya dvukhkaltsievogo silikata // «Tekhnicheskie nauki – ot teorii k praktike»: materialy XXI mezhdunarodnoy zaochnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. (15 maya 2013 г.). Novosibirsk: Izd-vo SibAK, 2013. pp. 146-152.
11. Shapovalov N.A., Bushueva N.P., Panova O.A. Izvestkovo-belitovoe vyazhushchee na osnove otkhodov GOKov // Fundamentalnye issledovaniya. no. 8. 2013. pp. 1368-1372.
12. Shapovalov N.A., Bushueva N.P., Panova O.A. Osobennosti protsessov vzaimodeystviya v sisteme CaO-SiO₂-H₂O v prisutstvii nekotorykh zhelezosoderzhaschikh mineralov // Fundamentalnye issledovaniya. no. 6. 2013. pp. 1372-1376.
13. Shapovalov N.A., Bushueva N.P., Panova O.A. Low roasting cementitious matter of lime-belite components using flotation waste of residual dumps of wet magnetic separation at the mining and processing complex // World Applied Sciences Journal. 2013. T. 25. no. 12. pp. 1758-1762.

Рецензенты:

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

Павленко В.И., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, г. Белгород.

Работа поступила в редакцию 10.06.2014.