

УДК 691.544:62-404.8

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ЭФФЕКТИВНОГО ПРИМЕНЕНИЯ ОТХОДОВ ФЛОТАЦИИ ХВОСТОВ МОКРОЙ МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ БЕЛИТСОДЕРЖАЩЕГО ВЯЖУЩЕГО

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

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

В данной статье представлены результаты исследований возможности использования отходов флотации хвостов мокрой магнитной сепарации для получения низкообжигового вяжущего известково-белитового состава, используя методы физико-химического анализа, определены поведение минералов при обжиге, последовательность фазовых изменений и формирование структуры гидравлически активных форм ортосиликата кальция – α' - и β -2CaO·SiO₂. Установлено: оптимальное сочетание каталитических и модифицирующих элементов, содержащихся в отходах флотации хвостов мокрой магнитной сепарации, позволяет получать при оптимально низких температурах двухкальциевый силикат α' - и β -модификаций, ферриты и алюминаты кальция. Получено: в обжигаемых смесях наблюдается устойчивая взаимосвязь изменения структуры и свойств новообразований, что влияет на процессы твердения вяжущего и является научной основой для оценки эффективного применения отходов при получении белитсодержащего вяжущего. Результаты исследований позволяют качественно оценить продукт обжига известково-белитового состава как основного компонента, участвующего в процессах твердения смешанных вяжущих.

Ключевые слова: двухкальциевый силикат, полиморфизм, гематит, слоистые силикаты, известково-белитовое вяжущее, отходы флотации

SCIENTIFIC BASES OF EFFECTIVE APPLICATION OF FLOTATION WASTE OF RESIDUAL DUMPS OF WET MAGNETIC SEPARATION AT OF BELIT-CONTAINING CEMENTITIOUS RECEIVING

Bushueva N.P., Shapovalov N.A., Panova O.A., Bushuev D.A.

The belgorod the state technological university of V.G. Shukhov, Belgorod, e-mail: px_2011@list.ru

Results of researches of possibility of use flotation waste of residual dumps of wet magnetic separation for receiving the low roasting matter of lime-belite components are presented in this article, using methods of the physical and chemical analysis, are defined behavior of minerals when roasting, sequence of phase changes and formation of structure hydraulically of active forms of an ortosilikat of calcium – α' - and β -2CaO·SiO₂. It is established, an optimum combination catalytic and modifying of the elements containing in waste of flotation of wet magnetic separation allows to receive at optimum low temperatures double-calcium silicate α' - and β -modifications, ferrite and aluminates of calcium. It is received, in the burned mixes the steady interrelation of change of structure and properties of new growths that influences processes of solidification cementitious matter and is a scientific basis for an assessment of effective application of waste when receiving belite containing cementitious matter. Results of researches allow to estimate qualitatively a product of roasting of lime-belite components, as the main component participating in processes of curing of the mixed cementitious.

Keywords: double-calcium silicate, polymorphism, hematite, layered silicates, cementitious matter of lime-belite components, flotation waste

Использование техногенных материалов в производстве вяжущих строительного назначения решает вопросы защиты окружающей среды, освождения площадей, занимаемых отвалами, расширения сырьевой базы, снижения расхода топлива и энергии.

Эффективное применение отходов в производстве вяжущего известково-белитового состава должно основываться на научном определении оптимальных соотношений микроэлементов, содержащихся как в утилизируемых продуктах, так и в составе сырьевых смесей, составленных из природных компонентов. Поиск оптимальных сочетаний каталитических и модифицирующих элементов целесообразно проводить с позиций глубокого знания строения и свойств продуктов разложения, образующихся в обжигаемом материале при темпе-

ратурах 900–1200 °С и непрерывно изменяющихся по составу в процессе обжига.

При определенном химико-минералогическом составе отходы дробления горных пород при получении строительного щебня [3], а также отходы обогащения мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов [7] могут быть использованы в производстве различных вяжущих материалов и изделий на их основе. Отходы горного производства ОАО Михайловского и Лебединского ГОКов представлены хвостами мокрой магнитной сепарации (~ 39%), которые практически не используются, породами скальной (~ 38) и рыхлой (~ 23%) вскрыши [4]. В реальных обжигаемых карбонатно-кремнеземистых смесях для получения известково-белитового вяжущего в температурном интервале 1100–1250 °С

протекают различные физико-химические процессы, аналогичные процессам синтеза портландцементного клинкера [3, 12].

Целью настоящей работы было исследовать поведение отходов флотации хвостов мокрой магнитной сепарации при обжиге, влияние продуктов их разложения на минералообразование вяжущего, оценить возможность использования этих отходов для производства известково-белитового вяжущего гидротермального твердения.

Материалы и методы исследований

Карбонатно-кремнеземистая сырьевая смесь для получения вяжущего содержит мел Белгородского месторождения, шлак Старооскольского электрометаллургического комбината и отходы флотации хвостов мокрой магнитной сепарации Михайловского ГОКа, химический состав которых представлен в табл. 1.

включают изолированные кремнекислородные тетраэдры SiO_4 , связанные ионами Ca^{2+} . Известно, что гидравлической активностью в естественных условиях твердения обладают β - и α' - $2\text{CaO} \times \text{SiO}_2$, γ -модификация при затворении водой твердеет при автоклавной обработке.

Предлагается [10, 11, 12] для получения белитсодержащего вяжущего на основе мела и металлургических шлаков при корректировке состава исходной смеси с целью повышения содержания оксидов железа, снижения температуры обжига и интенсификации процесса синтеза вводить отходы флотации хвостов мокрой магнитной сепарации ГОКов в количестве, обеспечивающем преимущественное образование двухкальцевого силиката и некоторого ко-

Таблица 1

Химический состав используемых сырьевых материалов

Наименование компонента	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O	TiO_2	MnO	П.п.п.
Мел	1,32	0,59	0,06	55,05	0,27	—	—	—	—	42,35
Шлак	33,21	14,41	0,40	39,11	8,13	1,40	1,16	1,48	0,42	—
Отходы флотации хвостов мокрой магнитной сепарации	52,54	0,27	42,12	1,30	2,03	0,13	1,61	—	—	3,15

Отходы флотации хвостов мокрой магнитной сепарации содержат следующие минералы: кварц до 65 %, карбонаты 3–4,5 %, слоистые силикаты (биотит, хлорит) до 15 %, железосодержащие минералы (гематит, магнетит) – 26–35 %, пирит – 5–3 %.

Исследование фазового состава сырьевых компонентов, продукта обжига, вяжущего проводили с помощью методов физико-химического анализа (рентгенофазового, дифференциально-термического, микроскопического, спектроскопического), а изучение свойств – с использованием традиционных физико-механических методов.

Результаты исследования и их обсуждение

Известны составы известково-белитового вяжущего на основе металлургических шлаков [6], отсева дробления метаморфических сланцев [1], в составе которого основные кристаллические фазы – двухкальцевый силикат и известь. В этих смесях наблюдается достаточно устойчивая взаимосвязь структуры и свойств новообразования [2]. Основная фаза – ортосиликат кальция (Ca_2SiO_4), которому 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 [13],

личества феррита кальция. Знание закономерностей изменения структуры и свойств фаз в процессе обжига является научной основой для разработки составов эффективных катализаторов минералообразования.

Регулирование процессов разрушения исходных материалов позволяет управлять структурой и активностью полученного продукта обжига, синтезировать вяжущее, содержащее не только двухкальцевый силикат в виде β - и α' -модификаций, но и алюминаты и ферриты кальция, характеризующиеся определенными свойствами. Эти закономерности являются основой для разработки эффективных путей использования отходов в технологии вяжущих материалов.

Кварц, присутствующий в хвостах мокрой магнитной сепарации, а также и в отходах флотации как основная кристаллическая фаза, – это в основном диagenетический кварц, отличается слабоизвилистыми очертаниями индивидов, имеет зональное распределение вкрапленностей гематита, что является свидетельством образования его в условиях техногенного осадконакопления. Это халцедоновая разновидность кварца слабоупорядоченного, а значит, высокореакционноспособного.

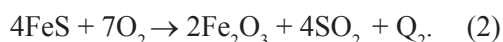
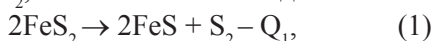
Оксид трехвалентного железа характеризуется полиморфизмом. Известны несколько модификаций этого соединения: γ -Fe₂O₃ (маггемит), гематит – α -Fe₂O₃ и δ -Fe₂O₃. Маггемит при температуре 400 °С переходит в гематит, который испытывает резко выраженное превращение при температуре 678 °С, переходя в более устойчивую высокотемпературную форму оксида, устойчивую вплоть до температуры плавления [8].

Слоистые алюмо- и алюможелезистые силикаты при нагревании теряют химическую связанную воду при температурах 960–1100 °С, разлагаются с образованием оксидов, которые при появлении CaO в результате декарбонизации взаимодействуют с ним с образованием силикатов, алюминатов и ферритов. Поскольку температурный интервал дегидратации слоистых минералов и разрушения их кристаллической решетки практически совпадают с появлением оксида кальция при декарбонизации CaCO₃, следует ожидать ускорение процессов образования новых фаз при синтезе вяжущего. Присутствие в составе биотита ионов Fe²⁺ может способствовать кристаллохимической стабилизации гидравлически активных модификаций ортосиликата кальция (β - и α' -2CaO·SiO₂) [8].

Тонкоизмельченные отходы флотации хвостов мокрой магнитной сепарации подвергали обжигу при температурах 450 и 730 °С в течение 60 минут, а затем исследовали изменение фазового состава. Процесс полиморфного превращения Fe₂O₃ подтверждают данные рентгенофазового анализа: интенсивность дифракционных максимумов 2,706; 2,525 Å, характерных для α -модификации (гематита), возрастает, а 6,39; 3,70 Å – для λ -Fe₂O₃ маггемита ($t = 450$ °С) уменьшается, и при температуре 730 °С практически пики исчезают.

О присутствии слоистых алюмосиликатов биотита и мусковита в отходах флотации можно судить по наличию дифракционных максимумов 10,105; 7,138 и 2,0018 Å. Но обжиг при температурах 450 и 730 °С не приводит к изменению структуры, так как дифракционные максимумы, характерные для этих минералов, практически не изменяются. Они по-прежнему четкие, и интенсивность их сохраняется в тех же пределах.

Возможность присутствия пирита в достаточном большом количестве определяет необходимость исследования его поведения при обжиге карбонатно-кремнеземистой смеси. Установлено [9], что пирит при нагревании до 450–470 °С сначала разлагается до FeS и S₂, а затем окисляется до Fe³⁺.



Используя термодинамические свойства соединений, был проведен расчет вероятности протекания реакций (1) и (2) в температурном интервале 627–1227 °С (900–1500 K). Установленная зависимость для реакций ΔG_t° от температуры (рис. 1) позволяет сделать вывод: теоретически начало реакции (1) оказывается возможным начиная с температуры ~ 721 K. Для реакции (2) ΔG_t° в рассматриваемом интервале температур меньше нуля, что свидетельствует о направлении реакции слева направо, или окисление FeS с образованием Fe₂O₃ возможно при любой заданной температуре.

Оксид трехвалентного железа, образуемый при окислении пирита и используемый для оценки реакционной способности при обжиге карбонатно-кремнеземистой смеси, содержится в отходах флотации хвостов мокрой магнитной сепарации. Установлено, присутствие оксидов трехвалентного и двухвалентного железа (FeO, Fe₂O₃) интенсифицирует процесс декарбонизации, а при температуре ~ 1000 °С начинается образование 2CaO·Fe₂O₃, который способствует при температуре выше 1200 °С появлению жидкой фазы в результате образования эвтектик.



Расчет термодинамической вероятности $\Delta G_t^\circ = f(t)$ образования 2CaO·Fe₂O₃ по реакции 3 (рис. 2), показывает, что начиная с температуры около 727 °С, процесс идет слева направо, что согласуется с результатами физико-химического анализа. Следовательно, теоретически и экспериментально подтвержден факт о неустойчивости пирита при термическом воздействии, о его окислении до Fe₂O₃, который взаимодействует с CaO с образованием гидравлически активного 2CaO·Fe₂O₃.

Присутствие железосодержащих минерализующих и модифицирующих компонентов в сырьевых материалах для получения низко-обжигового вяжущего позволяет получить реакционно-способную смесь, способствует образованию минералов силикатов, ферритов, алюминатов. Находящиеся в составе минералов ионы железа в различном валентном состоянии Fe³⁺ и Fe²⁺ способствуют не только образованию ферритов кальция, но и стабилизируют гидравлически активные формы двухкальциевого силиката α' - и β -2CaO·SiO₂. Ионы R⁺, Al³⁺, SO₄²⁻, присутствующие при синтезе, внедряются в структуру двухкальциевого силиката, что приводит к искажению кристаллической решетки и образованию более высокотемпературной формы α' - совместно с метастабильной модификацией β -2CaO·SiO₂.

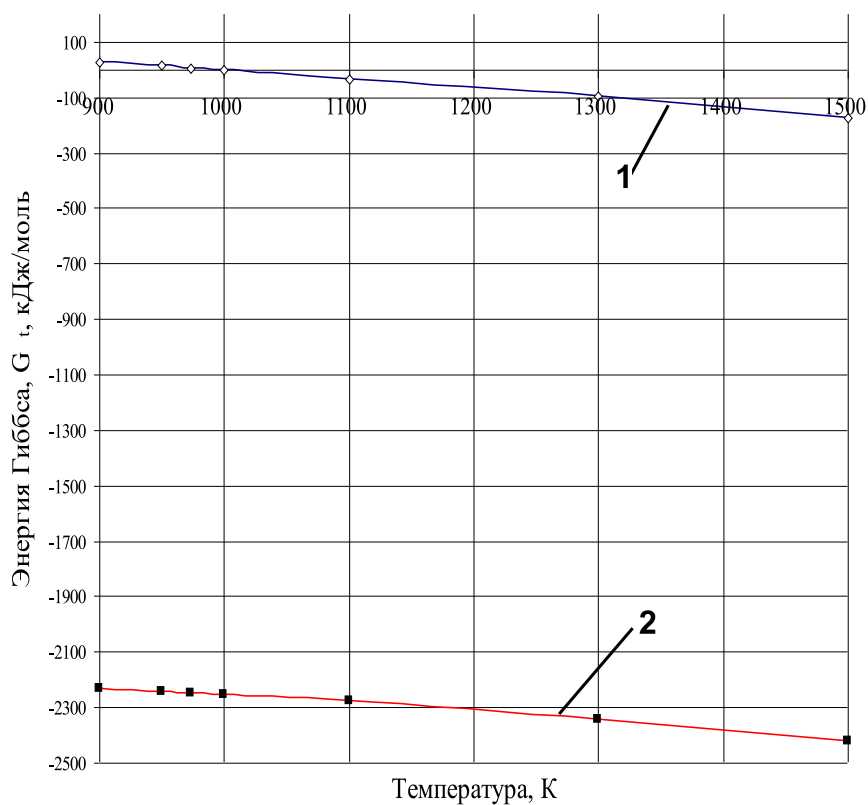


Рис. 1. Зависимость ΔG_t° от температуры для реакций 1, 2

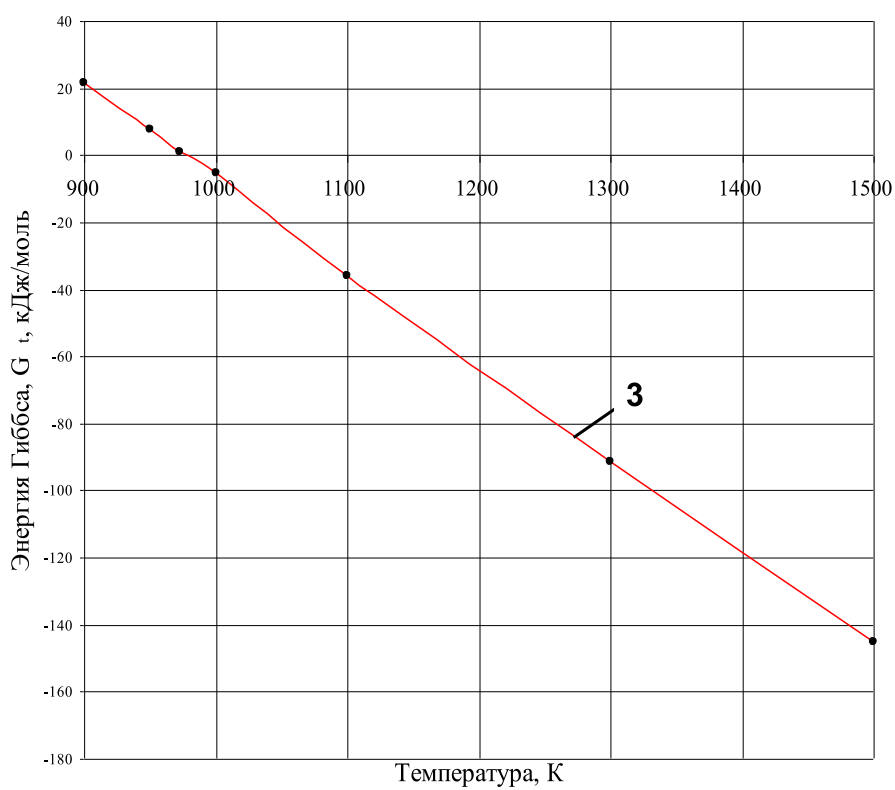


Рис. 2. Зависимость ΔG_t° от температуры для реакции 3

Для подтверждения полученных результатов были составлены смеси из отходов флотации хвостов мокрой магнитной сепарации и CaCO_3 (ч.д.а.) в соотношении, обеспечивающем полное связывание оксида SiO_2 в ортосиликат, а оксида Fe_2O_3 – в феррит кальция. По содержанию SiO_2 и Fe_2O_3 в отходах флотации расчетное количество новообразований при синтезе должно быть следующим: $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – 66,58 %, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ – 25,84 %, $\text{CaO}_{\text{своб}}$ – не более 1 %.

Обжиг смесей проводили при температурах 1000 и 1050 °С, в течение 0,5 и 1,0 часа (во избежание образования крупнокристаллического CaO), после чего продукт подвергался рентгенофазовому (рис. 3) и химическому анализу.

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 3) свидетельствуют о высокой реакционной способности кварца и оксидов железа при обжиге с карбонатом кальция. Сравнивая дифракционные максимумы, характерные для кварца – 4,27; 3,35; 2,28 Å, видно: основной пик 3,35 Å (1–100) Å значительно уменьшился, а у 4,27 и 2,28 Å по отношению к основному интенсивность составляет 6,5 и 9,3. Что касается гематита, то его дифракционные максимумы отсутствуют, то есть Fe_2O_3 полностью находится в продукте обжига в связанном состоянии. Полностью исключены в составе продукта обжига слоистые силикаты (биотит, мусковит, хлорит), при разложении которых образовавшиеся оксиды полностью вошли в состав новообразований. На рентгенограмме присутствуют четкие дифракционные максимумы 2,788; 2,751; 2,191 Å, что свидетельствует об образовании в процессе обжига β -модификации $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Появились пики 2,7223; 2,6866; 2,085; 1,987 Å, которые относятся к двухкальциевому ферриту $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, и 2,614; 1,822 Å – это $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, количество которого в связи с интенсивностью пиков в сравнении с пиками $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ значительно меньше. Но в продукте обжига присутствует CaO в свободном состоянии (d 2,411 и 1,704 Å), что может быть объяснено наличием кварца ($\text{SiO}_{2\text{своб}}$) и присутствием некоторого количества низкоосновного $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Сравнивая фазовый состав продукта обжига, полученного при температурах 1000 и 1050 °С, видно: количество двухкальциевого силиката, ферритов кальция увеличивается при повышении температуры, а $\text{CaO}_{\text{своб}}$ и $\text{SiO}_{2\text{своб}}$ уменьшается. Двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ находится только в виде β -модификации, λ -модификация отсутствует, что обеспечивается наличием в составе отходов флотации хвостов мокрой

магнитной сепарации модифицирующих примесей.

Содержание $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в продукте обжига, определенного этил-глицератным и сахаратным методами (табл. 2), соответствует данным рентгенофазового анализа.

Активность полученного продукта оценивали по прочности при сжатии образцов пластичной консистенции, изготовленных из смеси – продукт обжига + кварцевый песок, после твердения в условиях автоклавной обработки при давлении насыщенного пара 0,8 МПа по режиму 2–6–2 и в пропарочной камере в течение 6 часов. Количество вводимого тонкоизмельченного ($S_{\text{удел.}} \sim 250 \text{ м}^2/\text{кг}$) кварцевого песка определено по содержанию $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в продукте обжига с учетом образования при гидратации и твердении низкоосновных гидросиликатов кальция состава $0,8\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Количество добавляемой воды рассчитывали с учетом гидратации CaO , испарения и для создания теста пластичной консистенции. Результаты физико-механических испытаний приведены в табл. 2, анализ которых свидетельствует о достаточно высокой активности, особенно при твердении в автоклавных условиях. Прочность при сжатии могла быть выше, если бы образцы были приготовлены методом полусухого прессования и при более длительном твердении, поскольку в гидратируемых образцах еще присутствует, хотя и в небольшом количестве, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, находящийся в свободном состоянии (от 0,5 до 1,8 %). Пониженная прочность образцов после пропаривания может быть объяснена замедленными процессами гидратации и твердения β -модификации $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

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 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ (d 4,26; 3,93; 2,88 Å), низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH (I) (d 3,043; 2,80 Å) и тоберморита (d 11,3; 3,043; 2,80 Å). В продукте гидратации обнаружены также гидроферрит кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (d 5,356; 2,067; 1,78 Å), алюможелезистые гидрогранаты со значительным содержанием Fe_2O_3 (d 2,718; 2,80 Å) (рис. 4). Дифракционные максимумы, характерные для кварца, присутствуют, что свидетельствует о его частичном связывании SiO_2 в гидросиликаты и гидрогранаты.

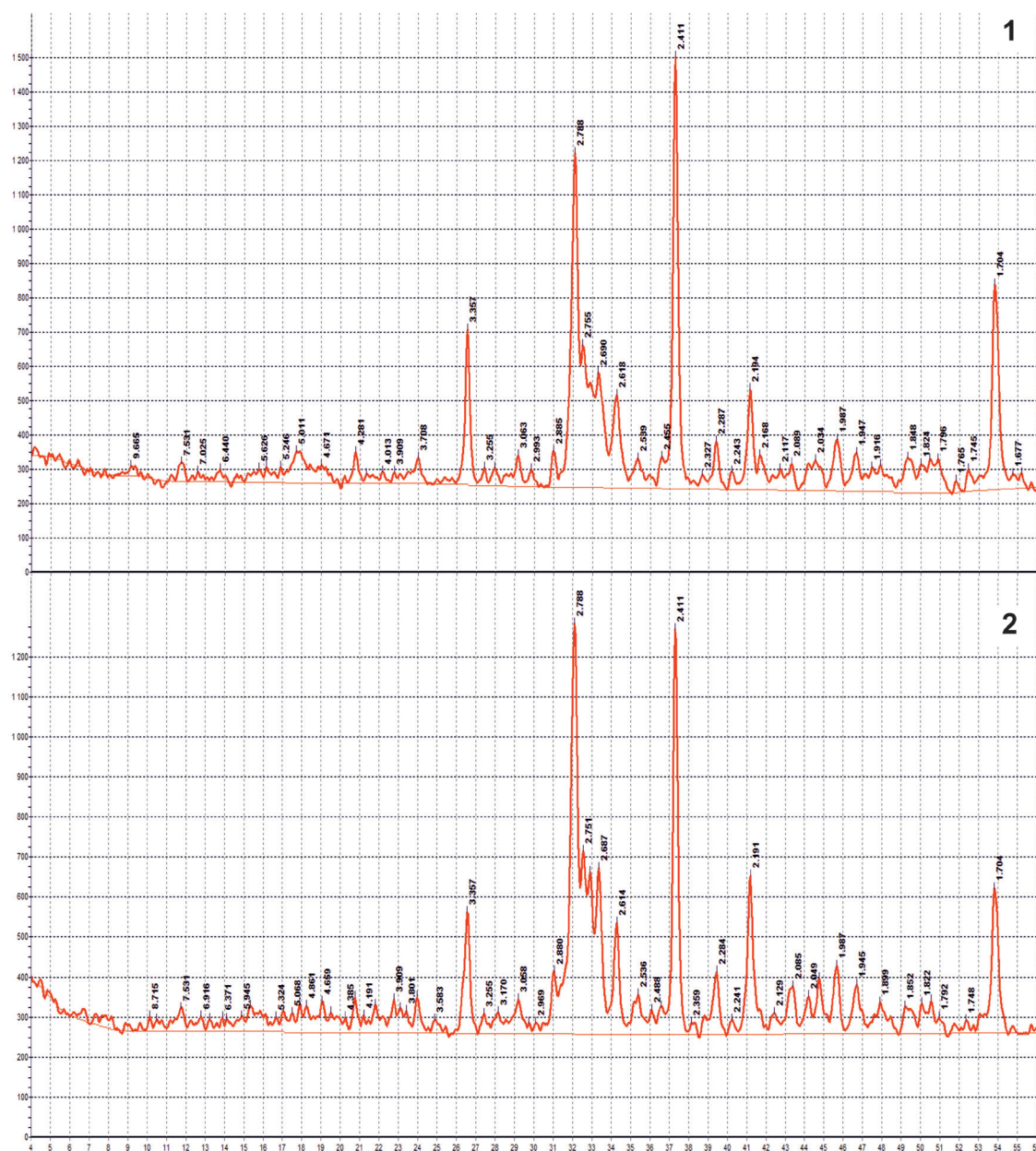


Рис. 3. Рентгенограммы продукта обжига смеси карбонатного компонента с отходами флотации хвостов мокрой магнитной сепарации: 1 – обжиг при 1000 °С; 2 – обжиг при 1050 °С

Таблица 2

Результаты химического анализа и активности продукта обжига смеси CaCO_3 и отходы флотации хвостов ММС

Температура обжига, °С	Содержание CaO _{своб.} , %, определенное по методу		Прочность при сжатии, МПа, / содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ _{своб.} после твердения	
	этил-глицерат	сахаратный	в автоклаве	при пропаривании
1000	13,5	12,6	35,8/1,8	22,5/2,5
1050	9,9	9,8	41,9/0,5	29,0/2,0

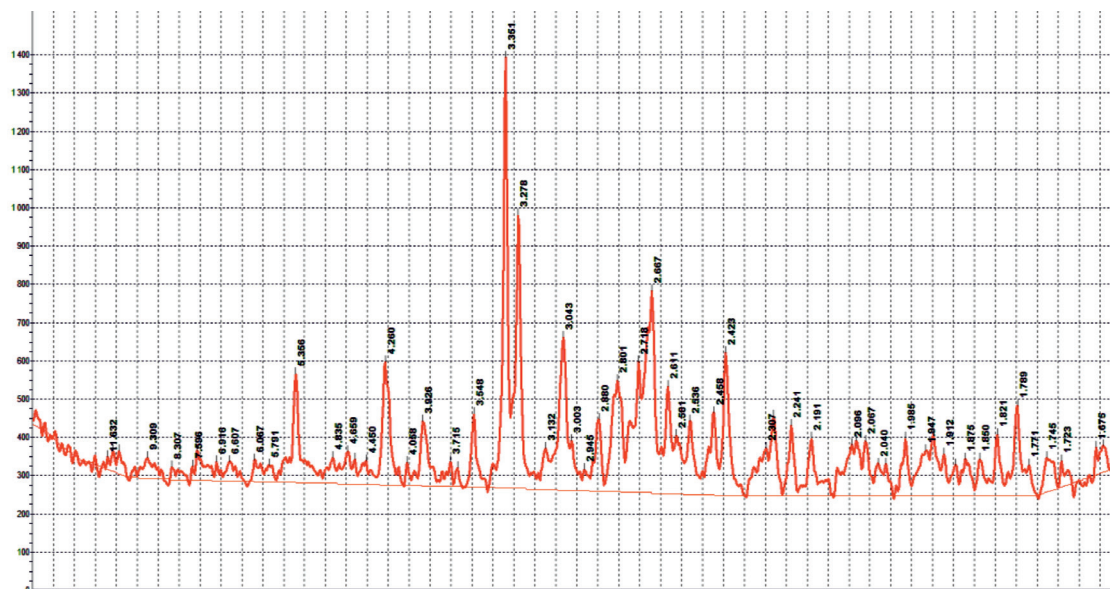


Рис. 4. Рентгенограмма гидратированного продукта обжига ($t_{\text{обж.}} = 1050^\circ\text{C}$)

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, определяют повышенную прочность при изгибе, что расширит области использования вяжущего, в том числе, возможно, и при получении теплоэффективных композиционных материалов.

Следовательно, отходы ГОКов – отходы флотации хвостов мокрой магнитной сепарации можно использовать в качестве корректирующего 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. Бутт Ю.М., Тимашев В.В., Осокин А.П. Механизмы процессов образования клинкера и модифицирование его структуры // Труды VI Международного конгресса по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 1. – С. 132–153.
3. Гзогян Т.Н., Мельникова Н.Д., Гзогян С.Р., Шиллов В.И. Комплексное использование вскрышных пород Михайловского месторождения // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2003. – Т. 3. – 5 с.
4. Гридчин А.М., Лесовик Г.А., Авилова Е.Н., Глаголев Е.С. Решение проблемы утилизации техногенного сырья КМА // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 4. – С. 7–11.
5. Кудярова Н.П., Бушуева Н.П., Бушуев Д.А. Качество известково-песчаного вяжущего на вскрышных породах КМА // III международная научно-практическая конференция «Проблемы экологии: наука, промышленность, образование». – Белгород, 2006. – С. 65–68.
6. Кудярова Н.П., Цыпченко Н.В. Вяжущее на основе сталеплавильных шлаков // Известия ВУЗов «Серия Строительство». – 2004. – № 5. – С. 48–50.
7. Рахимбаев Ш.М., Яшуркаева Л.И. Отходы мокрой магнитной сепарации Михайловского ГОКа – сырье для производства белитового цемента // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2005. – № 10. – С. 258–260.
8. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия (краткий курс). – М.: МГУ, 2004. – С. 125.
9. 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.
10. Шаповалов Н.А., Бушуева Н.П., Панова О.А. Известково-белитовое вяжущее на основе отходов ГОКов // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8. – С. 1368–1372.
11. Шаповалов Н.А., Бушуева Н.П., Панова О.А. Оптимизация состава вяжущего автоклавного твердения с использованием отходов флотации хвостов мокрой магнитной сепарации // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 9. – Ч. 2. – С. 302–306.
12. Шаповалов Н.А., Бушуева Н.П., Панова О.А. Отходы флотации хвостов мокрой магнитной сепарации – активный компонент для получения низкообжигового вяжущего автоклавного твердения // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 8. – Ч. 7. – С. 1565–1570.
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. 25 (12): 1758–1762, 2013.

References

1. A.S. SSSR no. 1655946. Bushueva N.P., Vorob'ev H.S., Sokolovskij V.A., Kudejarova N.P. Vjazhushhee dlja izgotovlenija izdelij avtoklavno go tverdenija // 1991. Bjul. no. 22. 7 p.
2. Butt Ju.M., Timashev V.V., Osokin A.P. Mehanizmy processov obrazovaniya klinkera i modifizirovanie ego struktury // Trudy VI Mezhdunarodnogo kongressa po himii cementa. M.: Strojizdat, 1976. T. 1. pp. 132–153.
3. Gzozjan T.N., Mel'nikova N.D., Gzozjan S.R., Shilov V.I. Kompleksnoe ispol'zovanie vskryshnyh porod Mihajlovskogo mestorozhdenija // Gornyj informacionno-analiticheskij bjulleten (nauchno-tehnicheskij zhurnal). 2003. T. 3. 5 p.
4. Gridchin A.M., Lesovik G.A., Avilova E.N., Glagolev E.S. Reshenie problemy utilizacii tehnogennogo syrja KMA // Vestnik BG TU im. V.G. Shuhova. 2009. no. 4. pp. 7–11.
5. Kudejarova N.P., Bushueva N.P., Bushuev D.A. Kachestvo izvestkovo-peschanogo vjazhushhego na vskryshnyh porodah KMA // III mezhdunarodnaja nauchno-prakticheskaja konferencija «Problemy jekologii: nauka, promyshlennost, obrazovanie». Belgorod, 2006. pp. 65–68.
6. Kudejarova N.P., Cypchenko N.V. Vjazhushhee na osnove staleplavilnyh shlakov // Izvestija VUZov «Serija Stroitelstvo». 2004. no. 5. pp. 48–50.
7. Rahimbaev Sh.M., Jashurkaeva L.I. Othody mokroj magnitnoj separacii Mihajlovskogo GOKa syre dlja proizvodstva belitovogo cementa // Vestnik BG TU im. V.G. Shuhova. 2005. no. 10. pp. 258–260.
8. Urusov V.S., Eremin N.N. Kristallohimija (kratkij kurs). M.: MGU, 2004. pp. 125.
9. Shapovalov N.A., Bushueva N.P., Panova O.A. Vlijanie zhelezosoderzhashhih mineralov na process obrazovaniya dvuhkalcieвого silikata // Tehnicheskie nauki ot teorii k praktike: materialy NHI mezhdunarodnoj zaochnoj nauchno-prakticheskoi konferencii. (15 maja 2013 g.). Novosibirsk: Izd. «SibAK», 2013. pp. 146–152.
10. Shapovalov N.A., Bushueva N.P., Panova O.A. Izvestkovo-belitovoe vjazhushhee na osnove othodov GOKov // Fundamentalnye issledovanija. 2013. no. 8. pp. 1368–1372.
11. Shapovalov N.A., Bushueva N.P., Panova O.A. Optimizacija sostava vjazhushhego avtoklavno go tverdenija s ispol'zovaniem othodov flotacii hvostov mokroj magnitnoj separacii // Fundamentalnye issledovanija. 2014. no. 9. ch. 2. pp. 302–306.
12. Shapovalov N.A., Bushueva N.P., Panova O.A. Othody flotacii hvostov mokroj magnitnoj separacii aktivnyj komponent dlja poluchenija nizkoobzhigovogo vjazhushhego avtoklavno go tverdenija // Fundamentalnye issledovanija. 2014. no. 8. ch. 7. pp. 1565–1570.
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. 25 (12): 1758–1762, 2013.

Рецензенты:

Борисов И.Н., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии цемента и композиционных материалов Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, г. Белгород;

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

Работа поступила в редакцию 15.04.2015.