

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ ОТХОДА СУРЬМЯНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Макалада сотавында кремнезем камтыган өндүрүштүк калдыктарынан композициялык чапташтыргыч затын алуу максатында жүргүзүлгөн изилдөөнүн натыйжалары келтирилген.

В статье даются результаты исследования кремнеземистых отходов с целью использования их в составе композиционных вяжущих веществ.

In article are given results of the study local silicon minerals departure for the reason use them in composition astringent.

Центральноазиатский регион являлся важнейшим минерально-сырьевым компонентом военно-промышленного комплекса бывшего Советского Союза. В наследство от этих приоритетов за время разработки недр и добычи полезных ископаемых на территории Кыргызской Республики накоплены сотни тысяч тонн отвалов забалансовых руд и хвостов от обогатительных фабрик. По данным Министерства экологии и чрезвычайных ситуаций, в Кыргызстане имеется 35 хвостохранилищ и 25 горных отвалов, которые в настоящее время занимают большие площади хозяйственных земель и являются мощными возбудителями состояния природной среды. Поэтому одним из наиболее перспективных направлений развития промышленности строительных материалов в КР является комплексное использование для массового индивидуального строительства местных строительных материалов из отходов производства.

В процессе добычи и переработки первичного природного сырья на протяжении многих лет в отвалохранилища направляются промышленные отходы от добычи цветных металлов (Sb, Hg), которые накапливались в отвалах и хвостохранилищах. Это, в основном, кремнистые и частично кремнисто-карбонатные материалы (месторождения Хайдаркан, Кадамжай, Чаувай, Терексай, Шакафтар, Улуу-Тоо и т.д.). Ограничение массового использования кремнеземистых отходов в технологии производства бетонов обусловлено тем, что они были до сих пор недостаточно изучены. Поэтому в данной работе были изучены отходы сурьмяного производства.

Нами была поставлена задача разработки композиционных вяжущих с использованием кремнеземистого компонента. При этом эксплуатационные характеристики композиционного вяжущего в значительной степени определяются физико-химическими свойствами молотого кремнеземистого компонента. Для обеспечения достаточной прочности композиционных вяжущих необходимым условием является помол кремнеземистого компонента с другими составляющими. Весьма важная роль отводится размалываемой способности используемых материалов, так как при выборе наполнителя необходимо исходить из условия малоэнергоёмкости данной операции. В связи с этим нами исследована размалываемая способность представляемых материалов методом изучения кинетики измельчения.

Для этого твердые материалы (кремнеземсодержащий кальцит Терек-Сайского месторождения, лидитовый минерал Тоо-Моюнского месторождения и кремнеземистый отход хвостов флотационного обогащения сурьмяных руд АО «КСК»), подлежащие измельчению, высушивались в сушильном шкафу при $t = 105-110^{\circ}\text{C}$.

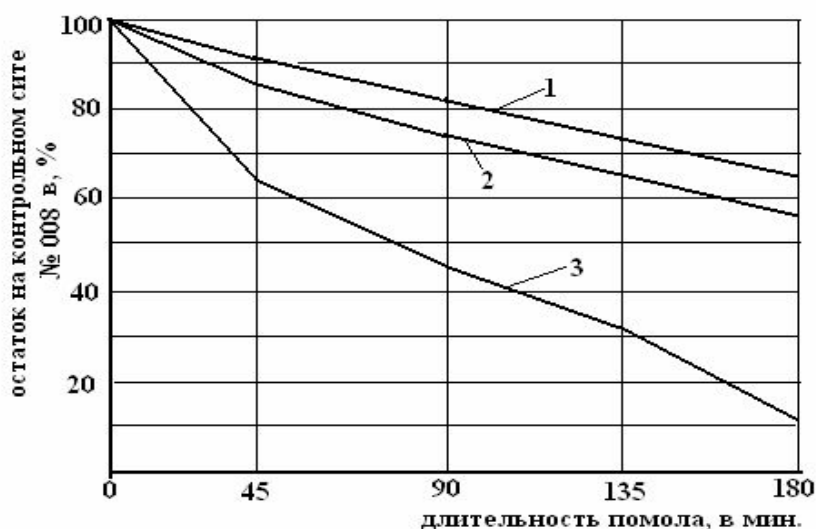
Материал в количестве 3 кг, состоящий из зерен крупного класса, загружался в лабораторную шаровую мельницу и подвергался измельчению. Через каждые 45 мин от начала процесса измельчения отбиралась средняя проба массой 1 кг и определялось

содержание крупного класса на контрольном сите № 008. Отобранная проба материала после определения содержания крупного класса снова загружалась в шаровую мельницу, так как соотношение масс измельчаемого материала и мелющих тел должно быть постоянным для данного эксперимента.

Результаты исследований приведены на рис. 1. Приведенные данные показывают, что размалываемая способность отхода - хвостов флотационного обогащения сурьмяных руд АО КСК - гораздо ниже рассматриваемых пород. При измельчении в течение 45 мин остаток на сите 008 составил 64,5 %, 90 мин - 47 %, 135 мин - 31 % и 180 мин - 10-12 %, т.е. материал измельчается до удельной поверхности, соответствующей 2500- 2800 см²/г.

Рис.1. Размалываемость кремнеземистых минералов:

- 1 - кремнеземсодержащий кальцит Терек-Сайского месторождения; 2 - лидит Тоо-Моюнского месторождения; 3 - кремнеземистый отход хвостов флотационного обогащения сурьмяных руд АО «КСК»



Это объясняется тем, что материал до того претерпел термическую обработку, вследствие чего кристаллический кремнезем переходит в аморфное состояние, что и облегчает процесс измельчения. Химический, эмиссионно-спектральный, рентгеновский и другие анализы подтверждают присутствие кремнезема в аморфной фазе.

В условиях лаборатории Кантского цементно-шиферного комбината был проведен химический анализ хвостов обогащения сурьмяных руд (табл. 1).

Из химического состава видно, что основными компонентами этого материала являются двуокись кремния - 70,93, кальцит - 12,67 и незначительные количества глинистых компонентов.

Поскольку исследуемый материал является отходом сурьмяного производства, то обязательным условием является определение в отходах токсичных элементов.

Таблица 1

Химический состав исходных компонентов, %

Определение содержания токсичных компонентов (Zn, Pb, Cu, Cd) в твердом веществе

проводили в центральной лаборатории «Госгеолагентства» по методу «Определение атомного состава проб атомно-эмиссионным приближенно количественным методом испарения пробы из канала угольного электрода» ОМГ 6 -01, утвержденного в НИСМ

Компоненты	Содержание оксидов, в %.									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	П.п.п
Цемент	24,98	4,71	3,65	54,47	2,20	2,24	-	-	-	1,87
Строительный гипс	-	-	-	30,90	-	44,20	-	-	-	20,90
Хвосты обогащения сурьмяных руд	70,93	6,92	0,73	12,67	0,03	0,82	0,67	-	-	7,23

(Научно-исследовательский институт стандартизации и метрологии). Результаты спектрального анализа хвостов флотационного обогащения сурьмяных руд приведены в табл. 2.

Результаты спектрального анализа показывают, что из вышеуказанных токсичных веществ Cd и Zn отсутствуют, а содержание остальных компонентов (Pb и Cu) не превышает предельно допустимого.

Таблица 2

Результаты спектрального анализа хвостов флотационного обогащения сурьмяных руд

Mn	Ni	Co	Ti	V	Mo	Zr	Cu	Pb	Ag	As
-	1,2 10 ⁻³	-	2 10 ⁻¹	0,2 10 ⁻²	0,3 10 ⁻⁴	0,5 10 ⁻²	4 10 ⁻³	1,5 10 ⁻³	0,3 10 ⁻⁴	-
Zn	Cd	Sn	Ge	Ga	W	Sb	Li	P	Sr	Ba
-	-	-	-	0,4 10 ⁻³	-	< 7 10 ⁻²	5 10 ⁻³	-	3 10 ⁻²	4 10 ⁻³
Be	Bi	Nb	Se	Hf	U	Cr	Th	Au	Pt	Te
-	-	-	-	-	-	2 10 ⁻³	-	-	-	-

Минеральный состав был установлен рентгенографическим методом на приборе ДРОН-2,0 на отфильтрованном CuK- излучении. Интенсивность дифракционных линий на рентгенограммах оценивалась по стобальной шкале (рис. 2 и 3).

Результаты расчета дифрактограмм исходного образца хвостов обогащения (рис.2) показывают, что основными компонентами являются кремнезем в виде минерала кварца β - модификации гексагональной системы с параметрами решетки $a=4,413 \text{ \AA}$ и $c=5,405 \text{ \AA}$ и минерал кальцит $CaCO_3$ гексагональной системы с параметрами решетки $a= 4,99 \text{ \AA}$ и $c=17,06 \text{ \AA}$, линии которого на дифрактограмме образца, обработанного концентрированной азотной кислотой, отсутствуют (рис.3), так как карбонат кальция активно взаимодействует с растворами кислот с образованием растворимых солей кальция, в данном случае нитрата кальция $Ca(NO_3)_2$.

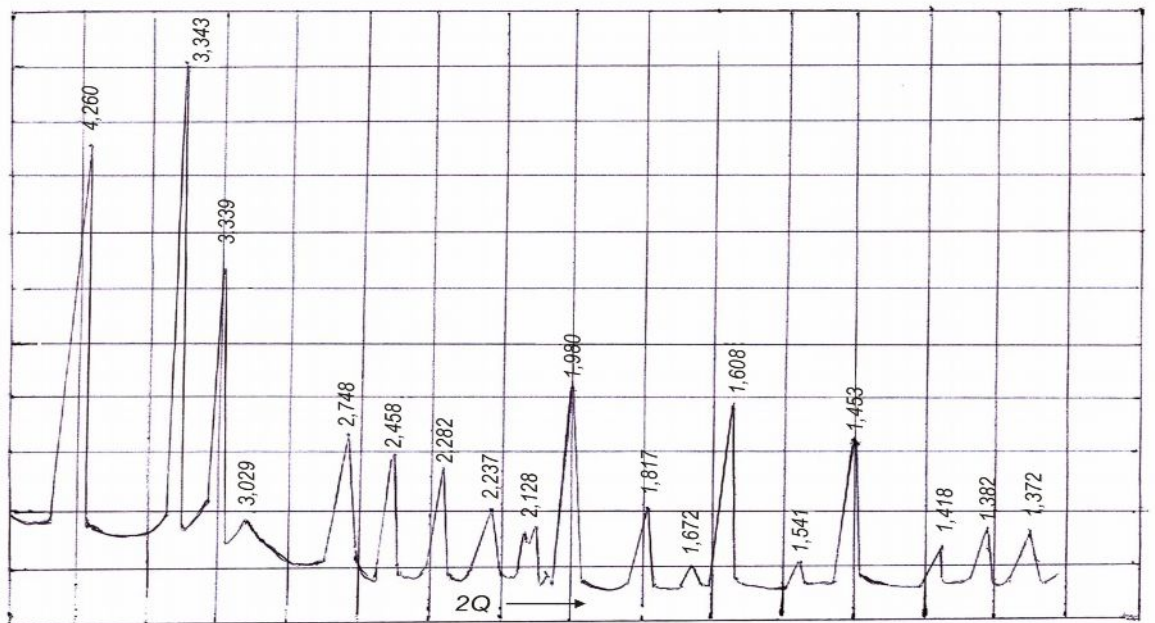


Рис.2. Дифрактограмма исходного образца хвостов обогащения сурьмяных руд АО «КСК»

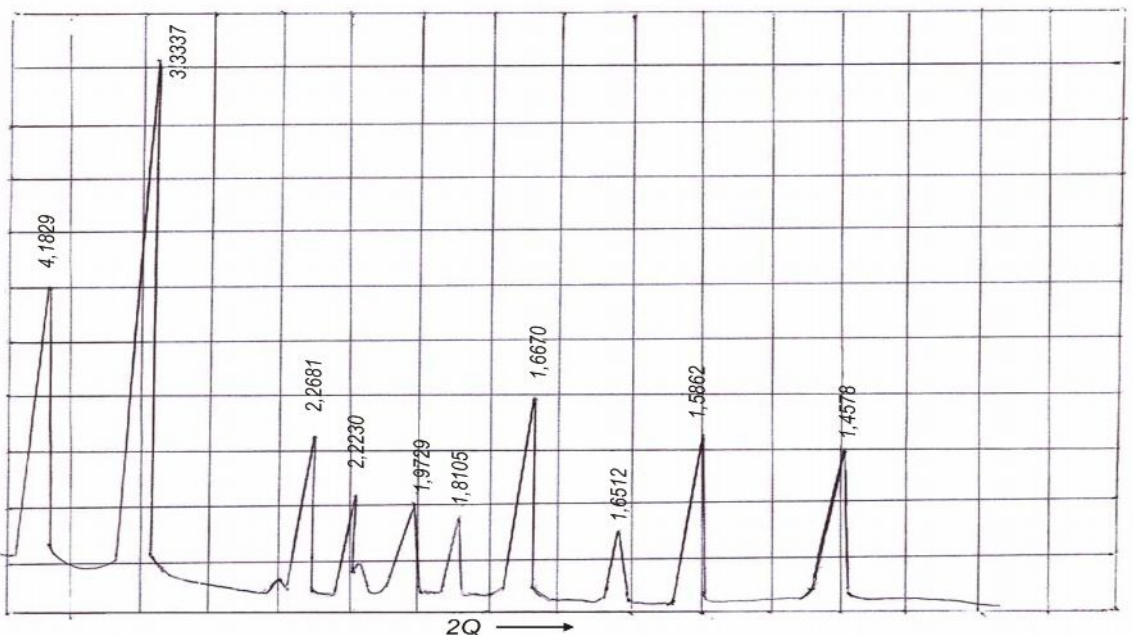


Рис.3. Дифрактограмма образца, обработанного концентрированной азотной кислотой

Параметры кристаллической решетки кварца хвостов флотационного обогащения сурьмяных руд, рассчитанные из экспериментальных данных, имеют следующие средние значения: $a = 4,919 \text{ \AA}$ и $c = 5,401 \text{ \AA}$.

Хвосты обогащения сурьмяных руд представляет собой дробленый камень из кремнеземистого минерала размером от 5 до 50 мм с большим содержанием оксида кремнезема SiO_2 - более 70 %.

Это говорит о том, что при обогащении в производстве он превращается преимущественно в рентгеноаморфную массу. Основной компонент - оксид кремния (более 70 %), находящийся преимущественно в аморфном состоянии, способен взаимодействовать со свободными оксидами Ca, Mg и Al в процессе механохимической переработки в шаровых мельницах.

На основе отхода производства, хвостов флотационного обогащения сурьмяных руд АО «Кадамжайского сурьмяного комбината» получены композиционные вяжущие. Химические составы используемых материалов, водимые для получения композиционного вяжущего вещества, приведены в табл. 1.

В работе использовались также:

- портландцемент КЦШК М400 Д20 ГОСТ 10178- 85.

Минералогический состав клинкера представлен следующими компонентами в (%): C_3S - 58; C_2S - 20; C_3A - 3; C_4AF - 12. Удельная поверхность 2800-3500 $см^2/г$. Нормальная густота 27,5 %; сроки схватывания: начало 45 мин, конец - 3,15 ч; активность - 42,5 МПа;

- известь комовая негашеная Курментинского цементного завода $CaO + MgO = 80-85$ %, скорость гашения 15-20 мин, температура гашения 65-70 °С. Был использован гипс строительный, химический состав которого приведен в табл. 1. Строительный гипс согласно ГОСТ 125-79** относится к гипсовым вяжущим марки Г-5 Б II.

При изготовлении композиционного вяжущего производственный отход из отвала, т.е. хвосты обогащения сурьмяных руд, сушат и дробят в щековой дробилке до фракции 0-20 мм. Затем портландцементный клинкер, негашеную известь и строительный гипс совместно с аморфным кремнеземом (измельченным отходом) точно дозируют и измельчают в шаровой мельнице до остатка 10-11 % на сите № 008. За счет этого в процессе измельчения происходит механохимическая активация составляющих и взаимодействие аморфного кремнезема с известью $CaO_{своб}$.

Таблица 3

Физико-механические показатели композиционных вяжущих

Составы	Содержание компонентов				В/Т	Прочность при сжатии, МПа		Средняя плотность материалов, $г/см^3$
	известь	гипс	пуцолановая добавка (отход производства)	цемент		после пропарки	через 28 сут. после пропарки	
1	20	6	54	20	0,50	31,8	34,0	1,82
2	20	0	60	20	0,46	27,4	29,5	1,85
3	16	6	58	20	0,46	28,6	30,8	1,86
4	18	6	56	20	0,49	33,1	35,6	1,86
5	20	3	57	20	0,49	32,5	35,3	1,82
6	18	0	62	20	0,46	20,1	24	1,83
7	16	3	61	20	0,46	21,0	23,5	1,84

Испытание прочностных характеристик композиционных вяжущих проводилось на малых образцах размером 2,0 x 2,0 x 2,0 см, при В/Т = 0,46-0,50. После формования и 24 часа выдержки при влажности 90 % и температуре воздуха 25-27 °С, образцы в формах пропаривали по режиму 3 + 12 + 2 ч при температуре 90 °С. После пропаривания их подсушили до влажности 5-7 % и испытывали на сжатие. Испытание на прочность приводили и через 28 суток. Результаты испытаний, приведенные в табл. 3, показали, что образцы, приготовленные на основе композиционных вяжущих, обладают более низкой средней плотностью.

Выводы:

- по результатам исследования кремнеземистый отход хвостов обогащения сурьмяных руд относится к активным материалам;

- повышенная размалываемая способность материала объясняется тем, что материал претерпел первичную термическую обработку, вследствие чего кристаллический кремнезем переходит в аморфное состояние, что и облегчает процесс измельчения;

- химический, эмиссионно-спектральный, рентгеновский анализы отходов сурьмяного производства подтверждают присутствие кремнезема в аморфной фазе, который активно способен взаимодействовать со свободными оксидами Ca, Mg и Al в процессе механохимической переработки в шаровых мельницах;

- с использованием хвостов обогащения сурьмяных руд были разработаны композиционные вяжущие вещества, характеризующиеся прочностью 23,5-34,0 МПа;

- использование кремнеземистых отходов способствует снижению себестоимости продукции, утилизации отходов, расширению сырьевой базы и номенклатуры вяжущих веществ.

Список литературы

1. Боженков П.И. Технология автоклавных материалов. - Л.: Стройиздат, 1978. - 368 с.
2. Завадский В.Ф. Новые виды наполнителей для получения ячеистых бетонов // Строительные материалы. - 2004. - № 7. – С. 56-58.
3. Аминев Г.Г. Малоцементный неавтоклавный ячеистый бетон. //Строительные материалы. - 2005. - № 12. - С. 50-51.