

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ З ВИКОРИСТАННЯМ ВІДХОДІВ ФЛОТАЦІЇ ЗОЛОТОВМІСНИХ РУД

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КАЧЕСТВ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ФЛОТАЦИИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД

FEATURES OF FORMATION PROPERTIES CEMENT WITH THE USE OF WASTE FLOTATION GOLD ORE

Гоц В.І., доктор технічних наук, проф. (Київський національний університет будівництва та архітектури, м. Київ)

Ластівка О.В., асистент кафедри (Київський національний університет будівництва та архітектури, м. Київ)

Волинська Є.В., аспірант (Київський національний університет будівництва та архітектури, м. Київ)

Шимко А.О., магістр (Київський національний університет будівництва та архітектури, м. Київ)

Гоц В.И., доктор технических наук, проф. (Киевский национальный университет строительства и архитектуры, г. Киев)

Ластивка О.В., асистент кафедри (Киевский национальный университет строительства и архитектуры, г. Киев)

Волынская Е.В., аспірант (Киевский национальный университет строительства и архитектуры, г. Киев)

Шимко А.А., магістр (Киевский национальный университет строительства и архитектуры, г. Киев)

Gotz V.I. Doctor of Technical science, prof. (Kyiv National University of Construction and Architecture)

Lastivka O.V., PhD (Kyiv National University of Construction and Architecture)

Volynska E.V., PhD student (Kyiv National University of Construction and Architecture)

Shimko A.O., master (Kyiv National University of Construction and Architecture)

Наведені результати експериментальних досліджень впливу відвальних хвостів на формування властивостей цементного каменю та оптимізовано склади лужних цементів з вмістом відвальних хвостів флотаційного збагачення золотовмісної руди у кількості 30%.

Приведены результаты экспериментальных исследований влияния отвальных хвостов на формирования свойств цементного камня и оптимизирован состав щелочных цементов с составом отвальных хвостов флотационного обогащения золотосодержащей руды в количестве 30 %

The results of experimental research of impact of the tailings dump to the formation properties of cement and optimized formulations containing alkali cements with dump tailings flotation enrichment of gold ore in an amount of 30%.

Ключові слова:

Мінеральна добавка, шлакопортландцемент, активація.

Минеральная добавка, шлакопортландцемент, активация.

Mineral additive, slag-portland-cement, activation.

Вступ. Одним з потужних споживачів відходів гірничо-добувної промисловості є будівельна галузь. Особливо це стосується цементної промисловості, яка потребує високих витрат газу і електроенергії при виробництві клінкерної складової цементів. Вона ж є і одним з найбільших забруднювачів атмосфери у зв'язку з колосальним викидами вуглекислого газу – біля 40% з кожної тони сировинної шихти [1]. Тому в умовах енергетичної та екологічної кризи виникає потреба у пошуках шляхів виробництва нових, більш ефективних, екологічно безпечних матеріалів. Найбільш ефективним резервом ресурсозбереження у будівництві є широке використання відходів промисловості [2].

Разом з тим в Україні залишається тенденція до збільшення об'ємів накопичення техногенної сировини. Протягом останніх років в Україні відкрито багато золоторудних об'єктів: у Карпатській золотоносній провінції, в межах Українського щита, у Донецькому регіоні [3]. Основним мінералом золотовмісних руд є кварц, вміст його коливається від 10 до 80 %. В різних кількостях також присутні оксиди кальцію, алюмінію і заліза, барит, хлорит, серицит, турмалін, глаукоdot. Враховуючи те, що вміст золота розподілено дуже нерівномірно та коливається від 10 до 1000 г/т, це впливає на накопичення відвальних хвостів флотажного збагачення золотовмісних руд в кількості, що дозволяють їх розглядати як техногенні родовища. Крім цього, вищевказані відходи є екологічно небезпечним джерелом забруднення важкими металами ґрунтових і поверхневих вод та займають значні площі, які не можуть бути використані для сільськогосподарських або для інших цілей народного господарства.

Тому постало питання в можливості використання відвальних хвостів флотажного збагачення золотовмісних руд в якості мінерального

наповнювача при виробництві будівельних матеріалів, в тому числі цементів загальнобудівельного призначення.

Метою дослідження є вивчення особливостей формування властивостей цементного каменю з використанням відвальних хвостів флотаційного збагачення золотомісних руд.

Сировинні матеріали і методи досліджень. При проведенні досліджень в якості традиційних цементів загальнобудівельного призначення [5] використані: портландцемент ПЦ І-500, ПЦ ІІ/А-ІІІ-400 та ШПЦ ІІІ/А-400 ВАТ „Волиньцемент”.

В якості складових лужного цементу [6] були використані: доменний гранульований шлак ОАО «ММК ім. Ілліча» з $M_o=1,1$, портландцементний клінкер ПАТ “Подільський цемент”. Як лужний компонент застосовували п’ятиводний метасилікат натрію ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) та кальцинована сода технічна (Na_2CO_3) які вводили до складу цементу в дисперсному стані. Це дозволяє не лише отримувати вяжучі речовини за “цементною” технологією, але й забезпечити комплексну механо-хімічну активацію шлакової складової лужним компонентом [4].

В якості відвальних хвостів (ВХ) флотаційного збагачення золотомісних руд використано відходи родовища “Сауляк”.

Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів

Складові	Вміст оксидів, мас.%,								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	SO ₃	в.п.п.
Клінкер	21,3	5,7	4,62	-	1,2	64,9	0,3	0,86	0,12
Шлак	39,0	5,9	0,3	0,5	5,82	47,3	-	1,54	-
ВХ	60,05	17,0	7,44	-	4,28	7,47	3,74	1,1	-

Як модифікуючі добавки використовували: нітрит натрію ($NaNO_2$), нітрит калію (KNO_2), сульфат натрію (Na_2SO_3). Також використовували добавку лігносульфонат натрію (ЛСТ) для управління строками тужавлення лужного цементу.

Кінетику набору міцності цементів досліджено на зразках-балочках цементно-піщаного розчину 1:3 розміром 4x4x16 см. Умови тверднення зразків нормальні: температура $t=20\pm 2$ °С, вологість $W=95\pm 5\%$.

Результати досліджень. Перший етап досліджень був присвячений впливу ВХ на формування властивостей традиційних цементів загальнобудівельного призначення. В загальному випадку проведені дослідження показали, що введення добавки призводить до подовження строків тужавлення та зниження міцності цементів (табл.2). Так, при вмісті ВХ у кількості 10 % в складі ПЦ І-500 спостерігається подовження строків тужавлення та зниження активності цементу порівняно з системою без

добавки. Зі збільшення вмісту добавки до 20 % рання та марочна міцність в'язучого помітно знижується і після 2 діб тверднення становить 21 МПа, після 28 діб 27 МПа. При максимальному вмісті добавки (30 %) міцність цементу на 28 добу зменшується до 24 МПа.

Таблиця 2

Характеристики цементів з використанням ВХ, прийнятих у роботі

Склад, %		Початок тужавлення, хв	В/Ц	Р/К	Міцність на стиск, МПа, після тверднення, у віці, діб			
Цемент	ВХ				2	7	28	ТВО
При дослідженні ПЦ І-500								
100	-	85	0,4	115	28,4	39,8	49,2	39,1
90	10	95	0,41	115	25,5	32,1	43,4	33,4
80	20	110	0,42	119	21,2	28,6	39,1	27,5
70	30	125	0,43	118	14,5	25,2	36,4	24,5
При дослідженні ПЦ ІІ/А-ІІІ-400								
100	-	115	0,37	114	16,4	29,5	41,4	30,6
90	10	120	0,375	115	14,5	25,6	37,3	27,1
80	20	130	0,38	112	10,2	20,2	34,1	22,4
При дослідженні ШПЦ ІІІ/А-400								
100	-	185	0,39	113	10,2	28,1	42,3	28,9
90	10	185	0,39	114	8,3	26,1	38,8	26,5
80	20	190	0,39	114	5,4	18,2	32,2	23,3

Аналогічні результати спостерігаються і при введенні добавки до складів ПЦ ІІ/А-ІІІ-400 та ШПЦ ІІІ/А-400 (табл.2). Зі збільшенням вмісту добавки відмічається подовження строків тужавлення та зниження активності в'язучих композицій. Присутність ВХ (10%) в складі цементу негативно впливає і на його ранню міцність після ТВО порівняно з контрольним складом: після 2 діб тверднення міцність на стиск становить 8...14 МПа; міцність контрольного складу: 2 доби – 10...16 МПа.

Наступний етап досліджень був присвячений впливу тини помелу ВХ та активуючих добавок (NaNO_2 , KNO_3 та Na_2SO_4) на міцність цементу (табл.3). В результаті досліджень відмічено, що збільшення питомої поверхні ВХ з 300 до 370 m^2/kg (по Блейну) суттєво не підвищує міцність цементу. Так, при використанні в складі цементу ВХ з питомою поверхнею 300 m^2/kg , міцність цементу через 28 діб тверднення становить 33 МПа. Зі збільшення питомої поверхні ВХ до 370 m^2/kg міцність цементу підвищується лише до 34 МПа, що на 24 % нижча порівняно з контрольним складом.

Слід також зазначити і те, що введення активуючих добавок до складу цементу з ВХ не забезпечує підвищення ранньої та марочної міцності цементу до рівня контрольного складу (табл.3): після 2 діб тверднення міцність на стиск становила 18,0...24,7 МПа, після 28 діб – 39,1...40,9 МПа.

Для порівняння міцність на стиск контрольного складу: після 2 діб тверднення – 27,8 МПа, після 28 діб – 48,6 МПа.

Таблиця 3

Склад цементу, %						Міцність на стиск, МПа, у віці, діб		
ПЦ І-500	BX (S _{пирт} =300 М ² /кг)	BX (S _{пирт} =370 М ² /кг)	NaNO ₂	KNO ₃	Na ₂ SO ₄	2	7	28
100	-	-	-	-	-	27,8	38,3	48,6
80	20	-	-	-	-	20,6	31,7	39,5
	-	20	-	-	-	22,1	32,4	41,0
			1	-	-	23,4	33,2	41,7
			3	-	-	21,7	30,3	39,1
			-	1	-	23,2	32,5	39,7
			-	3	-	18,0	29,2	38,4
			-	-	1	22,0	32,8	41,9
			-	-	3	24,7	34,1	40,9

Третім етапом досліджень було визначення впливу добавки ВХ на формування властивостей шлаколужного цементу при зміні виду лужного компонента (Na₂SiO₃*5H₂O та Na₂CO₃).

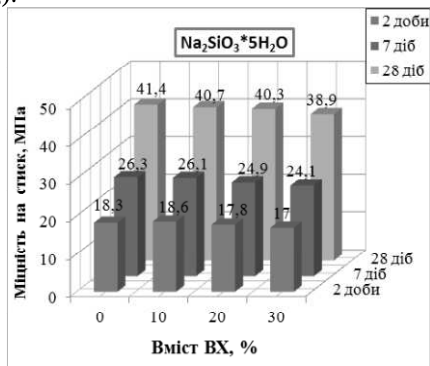
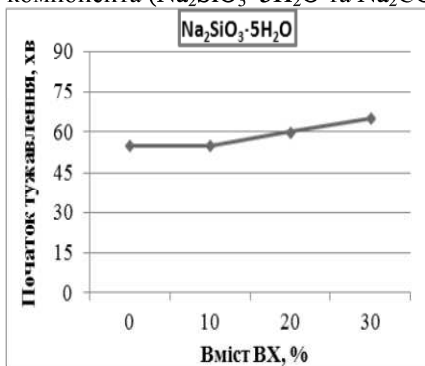


Рисунок 1. Зміна початку тужавлення та кінетика набору міцності шлаколужного цементу (лужний компонент - Na₂SiO₃*5H₂O), що вміщує добавку у вигляді ВХ

В загальному випадку проведені дослідження показали, що введення ВХ до складу шлаколужного цементу дозволяє подовжити строки тужавлення та забезпечити міцність в'язучих композицій на рівні контрольного складу. Так, введення добавки в діапазоні від 10 до 30 % подовжує початок тужавлення від 55 до 70 хв. та забезпечує отримання ранньої та марочної міцності цементу на рівні контрольного складу (рис.1): після 2 діб тверднення міцність на стиск цементу з добавкою ВХ становила 17,6...18,6

МПа, після 28 діб – 39,3...41,7 МПа. Для порівняння міцність на стиск контрольного складу: після 2 діб тверднення – 18,3 МПа, після 28 діб – 41,4 МПа.

Аналогічні результати досліджень спостерігаються і при зміні лужного компоненту в цементі (рис.2).

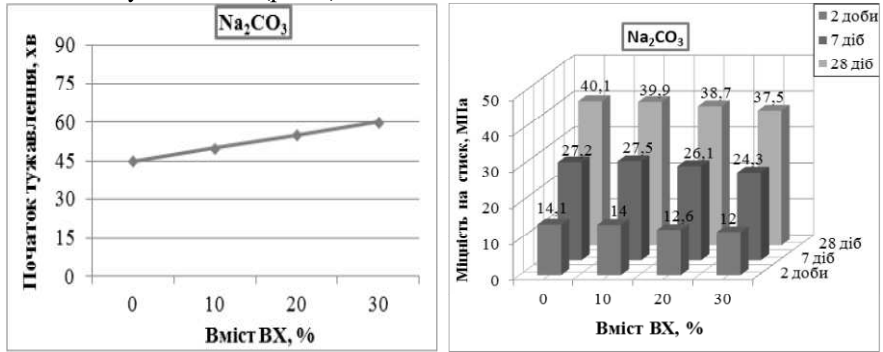


Рисунок 2. Зміна початку тузавлення та кінетика набору міцності шлаколужного цементу (лужний компонент - Na_2CO_3), що вміщує добавку у вигляді ВХ

Висновки

1. При дослідженні в'язучих систем ПЦ І-500, ПЦ П/А-Ш-400 та ШПЦ П/А-400 виявлено, що введення добавки ВХ до складу цементів загальнобудівельного призначення призводить до зниження їх ранньої та марочної міцності, що унеможливує використання ВХ в якості активної мінеральної добавки.

2. Розроблено та оптимізовано склади шлаколужного цементу з вмістом відвальних хвостів флотаційного збагачення золотовмісних руд в діапазоні 10... 30 %, які за дослідженими властивостями відповідають вимогам ДСТУ Б.В.2.7-181:2009 і відносяться до лужних цементів марок М400, та можуть бути рекомендовані для отримання бетонів на їх основі.

1. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ / [Пащенко А.А., Мясников Е.А., Евстун Ю.Р. и др.]. - К.: Выща школа, 1990. - 223 с. 2. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження у будівництво / [Рунова Р.Ф., Гоц В.И., Назаренко І.І. та ін.]. - К.: УВПК «ЕксОб», 2008. - 360 с. 3. Смирнов В. О., Білецький В. С. Флотаційні методи збагачення корисних копалин. Донецьк: Східний видавничий дім, НТШ-Донецьк — 2010. — 496 стор. 4. Influence of alkali activation on the structure formation and properties of blastfurnace cement / P. Krivenko, O. Petropavloskii, M. Mokhort, V. Pushkar. / Non-Traditional cement&Concrete III. Proc. of the Intern. Symp. Brno University of Technology, Brno June 10-12, 2008. - Pp.381-388. 5. ДСТУ Б В.2.7-46:2010. Цементи загально будівельного призначення. Технічні умови. 6. ДСТУ Б В. 2.7. 181:2009. Цементи лужні. Технічні умови.