

УДК 691.3

**ВПЛИВ СЛЮДОВМІСНОГО ПОБІЧНОГО ПРОДУКТУ НА ПРОЦЕСИ
СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ШЛАКОЛУЖНОГО ЦЕМЕНТУ**

Гоц В.І., д.т.н., професор,
Ластівка О.В., к.т.н., доцент,
Руденко І.І., к.т.н., с.н.с.,
Волинська Є.В., аспірант,

Київський національний університет будівництва і архітектури
oles.lastivka@gmail.com

Анотація. Досліджено вплив слюдовмісного побічного продукту у вигляді хвостів флотації золотовмісної руди на інтенсифікацію процесів структуроутворення шлаколужного цементного каменю. Встановлено, що добавка у вигляді слюдовмісного продукту виконує структуроутворюючу роль в процесі тверднення шлаколужного цементу, які сприяють отриманню високих експлуатаційних та деформативних властивостей шлаколужного цементу, за рахунок синтезу в його складі новоутворень у вигляді гідратних алюмосилікатних з'єднань.

Ключові слова: шлаколушний цемент, слюдовмісний побічний продукт, строки тужавлення, міцність, структуроутворення.

**ВЛИЯНИЕ СЛЮДОСОДЕРЖАЩЕГО ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА НА ПРОЦЕСС
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ШЛАКОЩЕЛОЧНОГО ЦЕМЕНТА**

Гоц В.И., д.т.н., профессор,
Ластивка А.В., к.т.н., доцент,
Руденко И.И., к.т.н., с.н.с.,
Волынская Е.В., аспирант,

Киевский национальный университет строительства и архитектуры
oles.lastivka@gmail.com

Аннотация. Исследовано влияние слюдосодержащего побочного продукта в виде хвостов флотации золотосодержащей руды на интенсификацию процессов структурообразования шлакощелочного цементного камня. Установлено, что добавка в виде слюдосодержащего продукта выполняет структурообразующую роль в процессе твердения шлакощелочного цемента, которая способствует получению высоких эксплуатационных и деформативных свойств шлакощелочного цемента, за счет синтеза в его составе новообразований в виде гидратных алюмосиликатных соединений.

Ключевые слова: шлакощелочного цемент, слюдосодержащей побочный продукт, сроки схватывания, прочность, структурообразования.

**INFLUENCE OF MICA FUME PRODUCT ON THE PROCESSES OF THE
STRUCTURE FORMATION OF THE ALKALINE CEMENT**

Gotz V.I., D.Sc., Professor,
Lastivka O.V., PhD, Assistant Professor,
Rudenko I.I., PhD, senior researcher

Abstract. The influence of the mica fume product of auriferous ore flotation waste on the structure formation of alkaline slag cement was studied. It has been established that the additive in the form of a mica fume containing product influence on structure formation of the process of hardening of slag-alkaline cement, which contributes to obtaining high operational and deformative properties of slag-alkaline cement, due to the synthesis of new formations in its composition in the form of hydrated aluminosilicate compounds. Studying of the cement properties showed that inserting dump tailings into the slag-alkaline cement composition allowed extending initial setting time and provide strength of viscid compositions at the level of the check sample compound. In this way, the insertion of admixture from 10 to 30% extends the initial setting time from 55 to 70 minutes and provides the early obtaining of branded cement strength at the level of the check sample compound: after 2 days, dump tailing cement compressive strength reaches 17.6...18.6 MPa, after 28 days - 39.9...41.7 MPa. Compositions of slag-alkaline cement were developed, containing auriferous ore flotation enrichment dump tailings in the range of 10...30%, which upon investigated properties meets the requirements of DSTU B.V.2.7-181:2009 that refer to alkaline cements of M400 types and can be recommended for production of concretes on their basis.

Keywords: cement, ore flotation waste, setting time, strength, structure formation.

Вступ. В результаті діяльності гірничорудних підприємств утворюється величезна кількість відходів збагачення руд різних металів, які негативно впливають на навколишнє середовище і здоров'я людини [1]. У той же час зростає потреба будівельного комплексу в нових, ефективних, економічно вигідних будівельних матеріалах з високими експлуатаційними і фізико-механічними характеристиками. Тому використання відходів збагачення гірничорудної промисловості в якості сировини для виробництва будівельних матеріалів є актуальним напрямком сучасності. Ряд проведених досліджень і практичний досвід [2-4] показали, що відходи збагачення руд різних металів придатні для виробництва бетонів, штукатурних розчинів, кам'яного лиття. Таким чином, актуальним є дослідження впливу слюдовмісного побічного продукту у вигляді хвостів флотації золотовмісної руди на процеси структуроутворення шлаколужного цементного каменю з можливістю покращення експлуатаційних властивостей матеріалу та утилізації вказаних відходів.

Аналіз останніх досліджень. Значна ресурс- і енергоємність цементної галузі примушує підприємства розвинутих країн шукати шляхи їх зменшення за рахунок зміни технологічних циклів виробництва цементу, а також широкого використання вторинних сировинних матеріалів та відходів. Головними напрямками у виробництві та застосуванні цементів залишаються освоєння енергоекономічних способів виробництва нових малоенергоємних в'язучих [5, 6]. В цьому плані особливий практичний інтерес викликають лужні цементи, що розробляються в Науково-дослідному інституті в'язучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського [7]. Використання лужних цементів у складі будівельних матеріалів дає можливість поєднувати високі міцнісні та спеціальні властивості з низькою собівартістю за рахунок значного вмісту промислових відходів [8].

Відповідно до вимог ДСТУ Б В.2.7-181:2009 [9] при виробництві лужних цементів використовується значна кількість різних алюмосилікатних компонентів, таких як гранульований шлак, портландцементний клінкер, зола-винесення, базальт та сполуки лужних металів – натрію чи калію, що дають у водних розчинах лужну реакцію. При цьому залишається відкритим питання щодо отримання лужних цементів з високими експлуатаційними властивостями при використанні інших груп алюмосилікатних компонентів.

Особливий інтерес викликає слюдовмісний побічний продукт (СПП) відвальних хвостів флотаційного збагачення золотовмісної руди, в хімічному складі якого переважають в основному алюмосилікатні компоненти. Мінеральний склад СПП представлений

слюдовмісними утвореннями, кварцом та карбонатами.

Слід також зазначити, що СПП є екологічно небезпечним джерелом забруднення важкими металами ґрунтових і поверхневих вод та займає значні площі, які не можуть бути використані для сільськогосподарських або для інших цілей народного господарства [10].

Тому постало питання в можливості використання СПП флотаційного збагачення золотовмісних руд в якості мінеральної добавки при виготовленні лужного цементу.

Метою роботи є дослідження особливостей структуроутворення шлаколужного цементу з добавкою слюдовмісного відходу.

Сировинні матеріали і методи досліджень. При проведенні досліджень в якості складових шлаколужного цементу були використані: доменний гранульований шлак ОАО «ММК ім. Ілліча» з $M_0=1,1$, СПП флотаційного збагачення золотовмісних руд родовища «Сауляк». Враховуючи те, що мінеральний склад СПП представлений в основному слюдовмісними утвореннями, в якості порівняння використано слюдовмісний продукт у вигляді мусковіту, для визначення структуроутворюючої ролі вказаних добавок в шлаколужному цементі.

Хімічний склад 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	K ₂ O	Na ₂ O
Шлак	39,0	5,9	0,3	0,5	5,82	47,3	-	-
Мусковіт	45,5	30,9	4,2	2,1	0,9	3,4	10,1	2,9
СПП	59,0	17,0	7,44	-	4,27	7,47	3,72	1,1

Як лужний компонент застосовували п'ятиводний метасиликат натрію (Na₂SiO₃·5H₂O), який вводили до складу цементу в дисперсному стані.

Для покращення технологічних характеристик шлаколужного цементу використовували добавки лігносульфонату натрію (ЛСТ) в сухому стані з показником рН = 8,25 згідно з [5] виробництва фірми «Votrespers» (Норвегія) та гідрофобізатор «136-41» (ГКЖ-94) у вигляді рідини виробництва фірми «Siloxane» (Україна).

Вивчення фазового складу продуктів гідратації шлаколужного цементу виконано за допомогою комплексу фізико-хімічних методів аналізу: рентгенофазового (РФА) на дифрактометрі ДРОН-ЗМ та диференційно-термічного (ДТА) на дериватографі системи Р. Паулік, І. Паулік, Л. Ердей фірми МОМ (Будапешт).

Кінетику набору міцності цементів досліджено на зразках-балочках цементно-піщаного розчину 1:3 розміром 4×4×16 см. Умови тверднення зразків нормальні: температура $t=20\pm 2$ °С, вологість $W=95\pm 5\%$.

Результати досліджень. В загальному випадку проведені дослідження показали, що модифікація шлаколужного цементу слюдовмісними продуктами дозволяє подовжити початок тужавлення. Навіть при мінімальному вмісті добавки мусковіту у кількості 10 % початок тужавлення подовжується до 60 хв (рис. 1, а). Із підвищенням вмісту добавки строки тужавлення цементу суттєво розширюються. Найбільший ефект спостерігається при вмісті 30 % мусковіту – початок тужавлення цементу становить 115 хв.

Використання добавки у вигляді СПП також сприяє подовженню початку тужавлення цементних систем (рис. 1, б). Так, введення добавки у кількості 20 % визначає подовження початку тужавлення цементу від 55 до 65 хв. Із підвищенням вмісту добавки до 30% початок тужавлення розширюється до 75 хв.

Результати досліджень кінетики набору міцності свідчать про те, що введення слюдовмісних продуктів по різному впливають на активність шлаколужного цементу. Так,

при введенні мусковіту в діапазоні вмісту 10-30 % міцність цементу через 28 діб знижується з 41,2 до 36,1 МПа. Це пов'язано із підвищенням В/Ц з 0,31 до 0,34 в цементних систем модифікованих добавкою у вигляді мусковіту.

Проте, введення добавки у вигляді ВХ в діапазоні вмісту 10-30 % забезпечує отримання міцності цементу на рівні контрольного складу (рис.2, б): після 7 діб тверднення міцність на стиск цементу з добавкою ВХ становить 27,3...30,1 МПа, після 28 діб – 40,4...42,5 МПа. Для порівняння міцність на стиск контрольного складу: після 7 діб тверднення – 29,5 МПа, після 28 діб – 41,2 МПа.

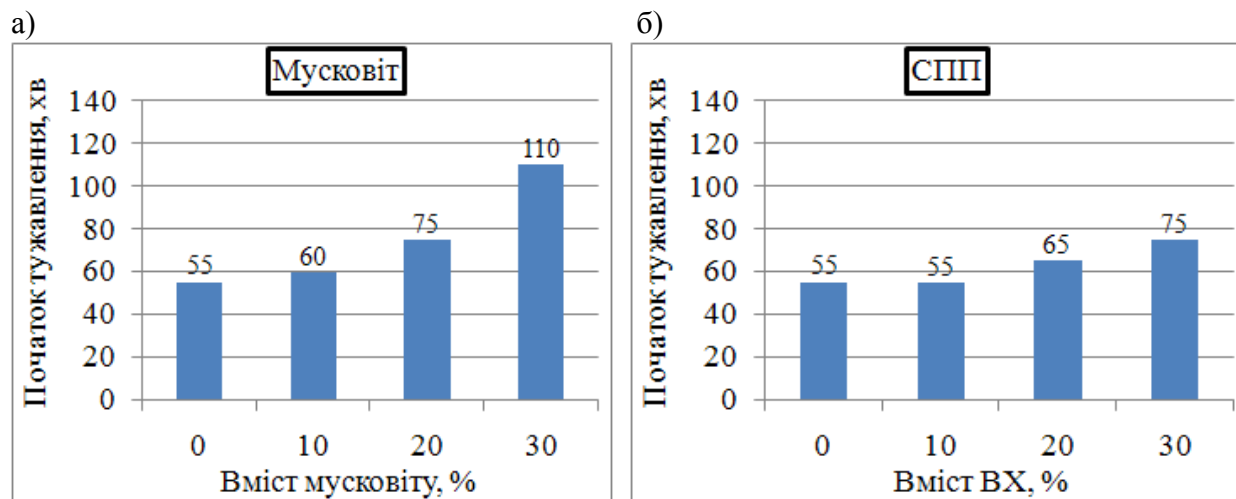


Рис. 1. Зміна початку тужавлення шлаколужного цементу, що вміщує добавку у вигляді: а – мусковіта; б – СПП

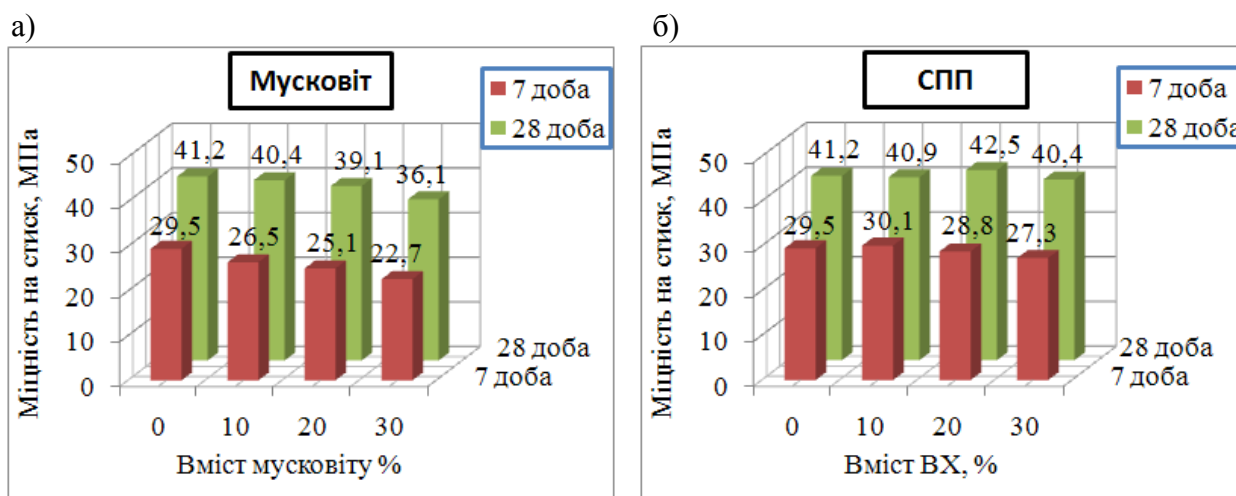


Рис. 2. Зміна кінетики набору міцності шлаколужного цементу, що вміщує добавку у вигляді: а – мусковіту; б – СПП

За даними фізико-хімічних методів досліджень (рис. 3) фазовий склад продуктів гідратації ЛЦЕМ представлений в основному низькоосновними гідросилікатами типу CSH (В) ($d = 0,289; 0,210; 0,183$ нм), гідронефеліном ($d = 0,368; 0,279; 0,213$ нм) та включеннями кварцу ($d = 0,429; 0,334; 0,228$ нм).

При введенні слюдовмісних продуктів до складу шлаколужного цементу фазовий склад новоутворень характеризується додатково наявністю рефлексу жисмондіну ($d = 0,188; 0,191; 0,319$ нм), що підтверджує здатність вказаних добавок приймати участь в процесі структуроутворення лужних в'язучих композицій.

Наявність вищевказаних новоутворень підтверджується даними ДТА за показниками ендоефектів в області температур 130...145 °С та екзоэффектів 835...840 °С, характерних для

низькоосновних гідросилікатів кальцію. Синтез гідроніфеліну підтверджується наявністю ендоефекту при температурі 570...575 °С. Для жисмондіну відмічено ендоефект при $t = 880$ °С. Наявність невеликої кількості комплексів лігносульфонату з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ підтверджено наявністю екзоэффекту при $t = 335...355$ °С та ендоефектом при $t = 750...765$ °С, що підтверджується відсутністю на кривих РФА та ДТА ефектів, характерних для утворення CaCO_3 .

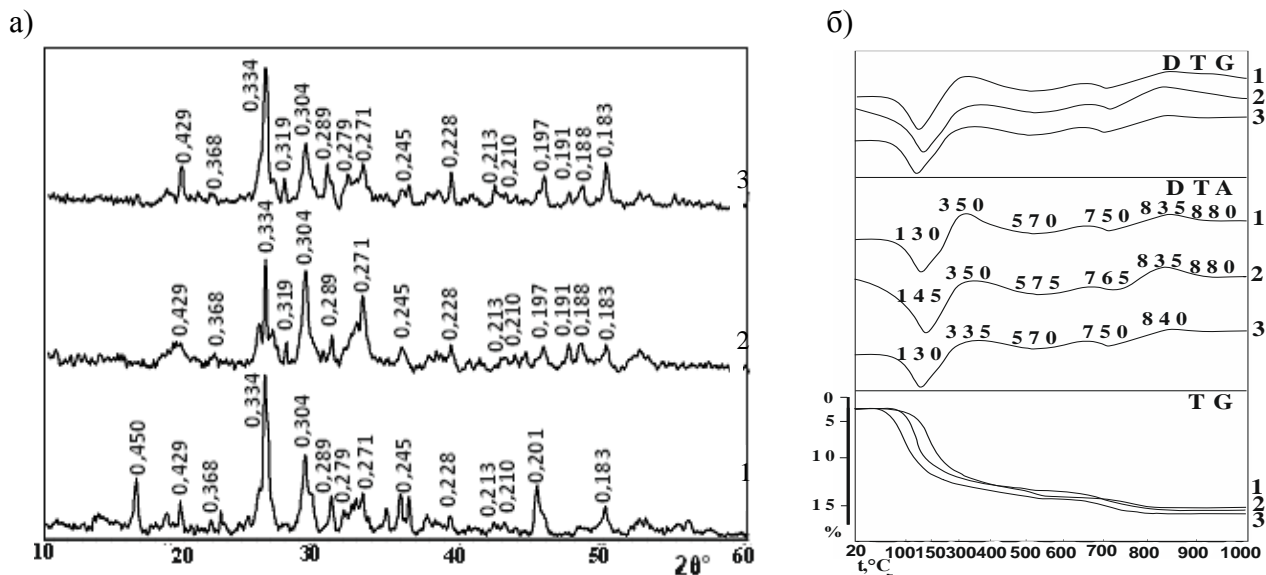


Рис. 3. Результати РФА (а) та ДТА (б) через 28 діб тверднення шлако-лужного цементу:
1 – ЛЦЕМ, 2 – ЛЦЕМ + мусковіт 20 %, 3 – ЛЦЕМ + СПП 20 %

Такий розвиток структуроутворення шлаколужного цементу з слюдовмісними продуктами дозволяє отримати більш щільну упаковку структурних елементів штучного каменя у порівнянні з композицією без добавок, що підтверджується підвищенням міцності (рис. 2), а також зниженням усадочних деформацій цементних систем (рис. 4).

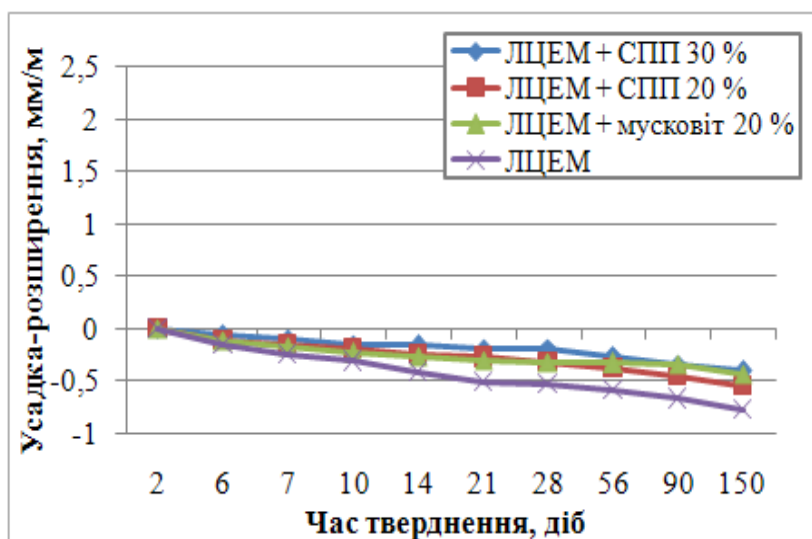


Рис. 4. Залежність деформацій усадки штучного каменя ЛЦЕМ від наявності в складі мусковіту та СПП

Результати досліджень деформацій усадки, свідчать про те, що введення добавки у вигляді ВХ сприяє зниженню деформацій усадки цементного каменя за рахунок зміни співвідношення між кристалічними та гелевидними фазами у продуктах тверднення

цементного каменю. Показано, що усадочні деформації зразків у віці 150 діб становлять 0,545 мм/м, тоді як бездобавочний шлаколузний цемент характеризується показником власних деформацій 0,734 мм/м.

Висновки. Отримані результати досліджень дають змогу зробити висновок про те, що добавки у вигляді слюдовмісних продуктів виконують структуроутворюючу роль в процесі тверднення шлаколузного цементу, які сприяють отриманню високих експлуатаційних та деформативних властивостей шлаколузного цементу, за рахунок синтезу в його складі гідратних алюмосилікатних з'єднань. Розроблено та оптимізовано склади шлаколузного цементу з вмістом слюдовмісного побічного продукту 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. Планується провести дослідження ефективності розроблених шлаколузних цементів з ХФ в бетонах загальнобудівельного призначення

Література

1. Використання техногенних продуктів у будівництві : навч. посіб. / [Л. Й. Дворкін, К. К. Пушкарьова, О. Л. Дворкін, М. О. Кочевих, М. А. Мохорт, М. П. Безсмертний] // Нац. ун-т вод. госп-ва та природокористування, Київський національний університет будівництва і архітектури. – Рівне : НУВГП, 2009. – 339 с.
2. Варшал Б.Г. Использование алюмокремнеземистых отходов для производства отделочных материалов / Б.Г. Варшал, Р.А. Федорова, Л.Л. Мирских // Стекло и керамика, Москва. – 1982. – №3. – С. 20-25.
3. Гончар В.И. Высокопрочные шлакощелочные бетоны на отходах горнорудной промышленности: автореф. дис. канд. техн. наук.: 05.23.05 / Гончар Владимир Иванович. Криворожский горнорудный институт. – Кривой Рог, 1984. – 20 с.
4. Лесовик В.С. Композиционное вяжущее с использованием кремнистых пород / В.С. Лесовик, В.В. Строкова, А.Н. Кривенкова, Е.И. Ходыкин // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 1. – С. 25–27.
5. Cement: a question of responsible use: Proceeding of the Intern. Confer. Held at the University of Dundee ["Cement combination for durable concrete"], (Scotland, 7.07.2005) / R.K. Dhir. – Scotland, Thomas Telford, UK. – P. 1-12.
6. 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.
7. Krivenko P. Alkaline cements, concretes and structures: 50 years of theory and practice / P. Krivenko // Proc. of Materials-Research, Production and Utilization, Ceska rozvojova agentura, o.p.s. – Praha: Agentura Action M, 2007. – Praha: Agentura Action M, 2007. – P. 313-331.
8. Features of Alkali-Activated Slag Portland Cement / [P. Krivenko, V. Gots, R. Runova, I. Rudenko, O. Lastivka] // Proceed. 1-st Intern. Conf. On the Chemistry of Construction Materials – Berlin, October 7-9, 2013. – P. 453-456.
9. ДСТУ Б В.2.7-181:2009. Будівельні матеріали. Цементи лужні. Технічні умови. – Мінрегіонбуд України, 2009. – 14 с.
10. Волков К. И. Технология слюды / К. И. Волков, П.Н. Загибалов. – М., 1958. – 212 с.

Стаття надійшла 20.10.2017