

УДК 691.32

А. А. ШИШКИН, А. А. ШИШКИНА, В. В. ЩЕРБА

Криворожский национальный университет

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ КОМБИНАТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследованы составы смесей на основе отходов обогащения железных руд, силикатов натрия, техногенных стекол и полиспиртов при различных условиях твердения. Результаты показывают, что в воздушных условиях исследованные составы без техногенных стекол после месяца твердения не набирают прочности, а содержащие техногенные стекла продолжают набирать прочность. Проведенные исследования показали, что отходы обогащения железных руд при активизации их силикатами натрия позволяют получить материал прочностью, превышающей в два раза прочность материала, полученного на данных отходах при их активизации известью или цементом, а при активизации данных отходов силикатами натрия и техногенными стеклами – в четыре раза и более. Роль вяжущего в таких материалах выполняют активизаторы твердения, дисперсные составляющие отходов и продукты окисления сульфидов. Проведенные исследования новообразований при твердении активизированных отходов обогащения железных руд показали возможность получения на их основе достаточно качественных строительных материалов.

прочность, отходы обогащения железных руд, силикаты, цемент, полиспирт, активизаторы твердения, строительные материалы

В связи с ростом цен на песок, щебень и другие инертные материалы для строительства возникла потребность в изыскании экономичных и рациональных приемов использования местного сырья для производства строительных материалов. Дополнительным, усугубляющим фактором, склоняющим к этим решениям является постоянно растущие цены на энергоносители и, как следствие, увеличивающиеся затраты на транспортирование материалов и сырья к месту строительства.

Мировой и отечественный опыт позволяет предположить, что оптимальным выходом из создавшегося положения может стать применение бетонов с направленно функциональными органическими и минеральными добавками, обеспечивающими получение надежных строительных конструкций.

В настоящее время отходы горно-обогатительных комбинатов (так называемые «хвосты» обогащения железных руд) используются для дополнительного извлечения полезных компонентов и в качестве одного из компонентов сложного вяжущего [1, 2] или мелкого заполнителя. Известно использование «хвостов» обогащения железных руд в качестве заполнителей на рудниках Украины, Канады, США, Финляндии, Японии, Австралии, Германии [3–6]. Однако не существует эффективных схем полной утилизации этих отходов.

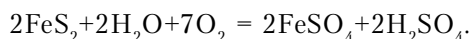
Текущие «хвосты» обогащения железных руд представляют собой тонкодисперсную минеральную массу. Все рудные и нерудные минералы этой технологической группы «хвостов» находятся в первичном виде, без признаков окисления их поверхности. Постоянным спутником железосодержащих минералов является пирит FeS_2 .

При хранении «хвостов» обогащения железных руд в хвостохранилищах протекают химические реакции, обуславливающие образование большинства вторичных минералов и включающие в себя:

- разложение первичных сульфидов (в том числе пирита) с образованием сульфатов металлов и свободной серной кислоты;
- дегидратацию сульфатов, разложение полевых шпатов и карбонатов, образование ярозита, гипса и кварца.

© А. А. Шишкин, А. А. Шишкина, В. В. Щерба, 2013

Общеизвестно, что устойчивость пирита в условиях повышенных рН хвостохранилищ (10,0–12,5) достаточно высока, а разложение их в общем виде соответствует реакции:



Образовавшаяся кислота способствует разложению полевых шпатов с образованием кварца и водорастворимых гидроксидов.



Приведенные химические реакции в общем виде описывают техногенные процессы, происходящие в водной среде хвостохранилищ. Таким образом, при хранении «свежих» хвостов в водной среде начинают протекать химические реакции, связанные с образованием вторичных минералов – сульфидов, сульфатов, гидроксидов и др. Кроме этого, в процессе хранения хвостов они превращаются в пиритовый песчаник с «сульфатным цементом».

Продукты разложения полевых шпатов, взаимодействуя с гидросульфатами железа, образуют ярозит, т. к. сернокислотное разложение полевых шпатов приводит к высвобождению свободных ионов калия и алюминия.

Таким образом, обзор литературных источников показывает, что «хвосты» обогащения железных руд во время хранения взаимодействуют с внешней средой и с вмещающими породами. Продуктами их взаимодействия становятся водные сульфаты различной степени окисления. Вновь образующиеся продукты обладают достаточной дисперсностью за счет повышенной, по сравнению с сульфидами, растворимостью образующихся оксидов. Поэтому в результате взаимодействия «хвостов» обогащения железных руд с внешней средой остаются зерна пирита, сцементированные «сульфатным цементом». Прочностные показатели «сульфатного цемента» в литературе не приводятся, так как они явно недостаточны для практического использования. Практический интерес представляет способ повышения прочностных показателей «сульфатного цемента» путем модификации продуктов окисления сульфидов структурообразующими добавками. Повышение прочностных свойств и водостойкости позволит выявить область применения «хвостов» обогащения для твердеющих смесей.

Для оценки потенциальной возможности использования «хвостов» обогащения железных руд для создания строительных материалов авторами были исследованы составы вяжущих, приготовленных добавлением активизирующих добавок к «хвостам» обогащения железных руд Криворожского железорудного бассейна. В качестве активизирующих добавок использовали портландцемент марки 500 и 400, известь строительную активностью 85 %, растворимое стекло. Исследуемые составы готовили путем смешивания расчетного количества компонентов с последующим добавлением воды. Образцы из рабочих смесей изготавливали способами литья и прессования.

Состав продуктов гидратации вяжущих, приготовленных добавлением активизирующих добавок к «хвостам» обогащения железных руд, исследовали методами рентгенофазового (РФА) и дифференциального термического анализов (ДТА).

Результаты ДТА показали, что введение в «хвосты» обогащения железных руд цемента и извести качественно меняет характер компонентов системы. Во-первых, это связано с уменьшением количества гидратной воды в сульфатных соединениях железа (эндотермические эффекты при температурах 110, 170, 230 °С, эффект при 140 °С исчез) и с уменьшением степени окисления пирита (потери массы при эндотермических эффектах при температурах 470, 585, 620 °С уменьшились соответственно в 3,1; 6,5 и 42 раза). Причем эндоэффект с 680 °С сместился на 620 °С. Во-вторых, состав, содержащий цемент и известь, приобрел прочность 9,5 МПа за счет практически полного (эндоэффект при температуре 550 °С, относящийся к свободному гидроксиду кальция, почти не выделяется на дифференциальной термогравиметрической (ДТГ) кривой, но на рентгенограмме гидроксид кальция обнаруживается (d: 0,492; 0,312; 0,263 нм) [5]) связывания извести и цемента в гидросиликаты кальция (эндотермические эффекты при температурах 110, 170, 680–820 °С) и карбонаты кальция (эндоэффект при температуре 860 °С, именно кальцит (d: 0,387; 0,303; 0,250; 0,228 нм) [5, 6]). Эндотермический эффект в интервале температур 680–820 °С может быть отнесен к разложению сульфатов, а именно к разложению продуктов взаимодействия цемента и извести с продуктами окисления пирита и составляющими «хвостов» обогащения железных руд [8], в то же время он аналогичен эффекту в шлакопортландцементе, хотя потери массы при нем незначительны.

Рентгенофазовый анализ показал, что в затвердевшей смеси сохраняются в виде заполнителя зерна пирита (d : 0,312; 0,270; 0,242; 1,50 нм) и кварца (d : 3,34; 1,81; 1,54 нм).

Состав, содержащий добавку цемента и увеличенную до 15 % добавку извести, имеет практически те же эндотермические эффекты. Степень гидратации данного состава на 10–15 % выше, что объясняется более длительными сроками его твердения. Эффекты на кривой ДТА данного состава более четкие и потери массы при эффектах составляют до 93 % от общих потерь массы, в то время как потери массы при эффектах состава 1 не достигают 90 %. Следовательно, в данном составе находится меньше гелевидных составляющих. Особенностью состава с увеличенным содержанием извести является повышение основности гидросиликатов кальция (перемещение эндоэффекта с 110 на 140 °С), появление видимого эндоэффекта при 550 °С, принадлежащего гидроксиду кальция с потерями массы в 1,5 %, и соответствующее увеличение содержания карбонатов (930 °С). Кроме этого, значительно усилился эндоэффект при 780 °С.

Следующий состав представлял собой «хвосты» обогащения железных руд, затворенные жидким стеклом, поэтому цементирующие новообразования представлены сульфатными продуктами взаимодействия серной кислоты и пирита, железосодержащих минералов и силикатов натрия. Особенности этого взаимодействия проявились в уменьшении потерь массы при эндоэффекте при 470 °С почти в два раза по сравнению с составами 1 и 2, в увеличении потерь массы в 1,5–2,0 раза по сравнению с составами с цементно-известковой активизацией при третьем эндоэффекте, относящемуся к пириту, при одновременном смещении температуры эффекта с 680 до 620 °С.

Кроме того, в данной системе образуется рибекит $\text{Na}_2\text{-Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_2$ (d : 0,309; 0,253; 0,217; 0,166; 0,131 нм), который, очевидно, является продуктом реакции магнетита ($\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}\text{O}_4$), входящего в состав «хвостов» обогащения железных руд, и силиката натрия, а также шабазит $\text{Na}_2\text{-[Al(Fe)\text{-Si}_2\text{O}_6]_2\text{-6H}_2\text{O}$ (d : 0,93; 0,435; 0,362; 0,324; 0,293 нм), который, очевидно, является продуктом реакции вюститита, входящего в состав «хвостов» обогащения железных руд, и силиката натрия.

Следующий состав представлял собой «хвосты» обогащения железных руд, затворенные жидким стеклом с добавлением тонкомолотых техногенных стекол.

В данном случае, как и предыдущем, цементирующие новообразования представлены сульфатными продуктами взаимодействия серной кислоты и пирита, железосодержащих минералов и силикатов натрия. Особенности этого взаимодействия проявились в уменьшении потерь массы при эндоэффекте при 470 °С почти в два раза, по сравнению с первыми двумя составами, в увеличении потерь массы в 1,5–2,0 раза по сравнению с составами с цементно-известковой активизацией при третьем эндоэффекте, относящемуся к пириту, при одновременном смещении температуры эффекта с 680 до 620 °С. Следовательно, активизация пирита силикатами натрия создает вязущее из продуктов окисления пирита в виде соединений, термически разлагаемых при 620 °С.

Исследованы составы смесей на основе «хвостов» обогащения железных руд, силикатов натрия и техногенных стекол при различных условиях твердения. Результаты показывают, что в воздушных условиях исследованные составы без техногенных стекол после 28 суток твердения не набирают прочность, а содержащие техногенные стекла продолжают набирать прочность.

Проведенные исследования показали, что «хвосты» обогащения железных руд при активизации их известью и цементом позволяют получить материал прочностью до 10 МПа, при активизации силикатами натрия – до 40 МПа, а при активации силикатами натрия и техногенными стеклами – до 60 МПа. Роль вязущего в таких материалах выполняют активизаторы твердения, дисперсные составляющие «хвостов» и продукты окисления сульфидов. Проведенные исследования новообразований при твердении составов активизированных «хвостов» обогащения показывают возможность получения покрытий автомобильных дорог на их основе.

Не меньший интерес вызывает вопрос замены традиционного речного песка отходами обогащения. Все известные исследования в данном вопросе заключались в изучении свойств бетонов и растворов, в которых была произведена полная замена речного песка на «хвосты» обогащения железных руд. И свойства таких материалов достаточно изучены, что позволило разработать нормативный документ на их применение [3]. Результаты всех известных исследований в этом вопросе позволили сделать один вывод: «хвосты» обогащения железных руд следует «обогащать» – выделять из их состава фракцию менее 0,14 мм, которая составляет около 70 % «хвостов». Вопрос же масштабного использования этой мелкодисперсной фракции до настоящего времени должным образом не решен.

Однако, как показали результаты исследований (рис.), если производить не полную замену речного песка рядовыми «хвостами» обогащения железных руд, а лишь некоторую его часть в присутствии полиспирта, можно добиться даже значительного увеличения прочности строительных

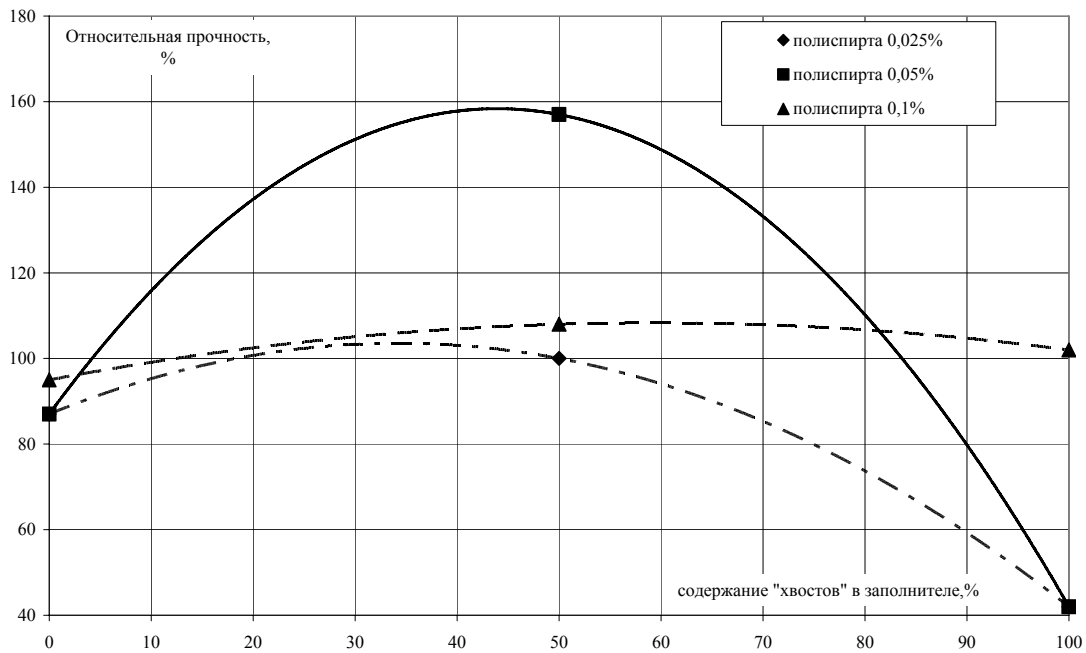


Рисунок – Влияние содержания «хвостов» ГОК в заполнителе на прочность раствора.

растворов. При этом исключается технологическая операция так называемого «обогащения» «хвостов» обогащения железных руд, т. е. используются все фракции «хвостов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резниченко, П. Т. Охрана окружающей среды и использование отходов промышленности [Текст] / П. Т. Резниченко, А. П. Чехов. – Днепропетровск : Промінь, 1973. – 94 с.
2. Шишкин, А. А. Бетоны на основе шламов обогащения железных руд и щелочного компонента [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Шишкин Александр Алексеевич. – Кривой Рог, 1989. – 177 с.
3. ДСТУ Б В.2.7-33-2001. Будівельні матеріали. Пісок кварцево-залістий і тонкодисперсна фракція для будівельних робіт з відходів гірничо-збагачувальних комбінатів України. Технічні умови [Текст]. – На заміну ДСТУ Б В.2.7-33-95 ; введ. 01.04.2002. – К. : Держбуд України, 2001. – 12 с.
4. Репп, К. Ю. Материалы для искусственных целиков и технология их возведения [Текст] / К. Ю. Репп, Л. К. Вахрушев, С. А. Студзинский. – М. : Недра, 1968. – 191 с.
5. Репп, К. Ю. Материалы для искусственных целиков и технология их возведения [Текст] / К. Ю. Репп. – М. : Недра, 1968. – 72 с.
6. Lowson, R. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen [Текст] / R. Lowson // Chem. rev. – 1982. – V. 82, № 5. – P. 461–497.
7. Горшков, В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ [Текст] : Учеб. пособие / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. – М. : Высш. шк., 1981. – 335 с.
8. Термический анализ минералов и горных пород [Текст] : монография / В. П. Иванова [и др.]. ; Геологический ин-т. – Л. : Недра, 1974. – 399 с.

Получено 14.11.2012

О. О. ШИШКІН, О. О. ШИШКІНА, В. В. ЩЕРБА
ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ГІРНИЧО-ЗБАГАЧУВАЛЬНИХ
КОМБІНАТІВ У ВИРОБНИЦТВІ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ
Криворізький національний університет

Досліджено склади сумішей на основі відходів збагачення залізних руд, силікатів натрію, техногенних стекол і поліспиртів при різних умовах тверднення. Результати показують, що в повітряних умовах досліджені склади без техногенних стекол після місяця твердіння не набирають міцності, а ті, що містять техногенні скла продовжують набирати міцність. Проведені дослідження показали, що відходи збагачення залізних руд при активізації їх силікатами натрію дозволяють отримати матеріал міцністю,

що перевищує в два рази міцність матеріалу, отриманого на цих відходах, при їх активації вапном або цементом, а при активації цих відходів силікатами натрію і техногенними стеклами – в чотири рази і більше. Роль в'язучого у таких матеріалах виконують активізатори твердіння, дисперсні складові відходів та продукти окислення сульфідів. Проведені дослідження новоутворень при твердінні активізованих відходів збагачення залізних руд показали можливість одержання на їх основі досить якісних будівельних матеріалів.

міцність, відходи збагачення залізних руд, силікати, цемент, поліспирт, активізатори твердіння, будівельні матеріали

ALEXANDER SHISHKIN, ALEXANDRA SHISHKINA, VLADIMIR SCHERBA FEATURES OF THE USE OF WASTES OF MINING AND PROCESSING COMBINES IN THE PRODUCTION OF BUILDING MATERIALS

Krivoy Rog National University

Investigated compounds mixtures on the basis of a waste of enrichment of iron ores, silicates of sodium and man made of glass and polyhydric alcohols under different conditions of hardening have been examined. The results show that the air conditions of the investigated compounds without technological glass after a month of not gaining strength, and containing man-made glass continue to gain strength. Studies have shown, that waste of enrichment of iron ore, by activation of their silicates of sodium, allow you to get the material strength, exceeding twice the strength of the material obtained on the data of the wastes, when their activation of lime or cement, and with the activation of the waste silicates of sodium and man-made glass – four times or more. The role of the binder in such materials are energizers hardening, disperse the components of the waste and products of oxidation of sulphides. Studies of neoplasms of the hardening of the activated waste of enrichment of iron ores have shown the possibility of obtaining on their basis of a sufficiently high quality construction materials.

strength, wastes of enriching of iron-stones, silicates, cement, polyalcohol, aktivizers of hardening, build materials

Шишкін Олександр Олексійович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології будівельних виробів, матеріалів і конструкцій Криворізького національного університету. Академік Академії гірничих наук України. Наукові інтереси: фізико-механічні властивості будівельних матеріалів і виробів.

Шишкина Олександра Олександрівна – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології будівельних виробів, матеріалів і конструкцій Криворізького національного університету. Наукові інтереси: будівельні матеріали і виробів.

Щерба Володимир Вікторович – аспірант кафедри технології будівельних виробів, матеріалів і конструкцій Криворізького національного університету. Наукові інтереси: будівельні матеріали і виробів.

Шишкин Александр Алексеевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии строительных изделий, материалов и конструкций Криворожского национального университета. Академик Академии горных наук Украины. Научные интересы: физико-механические свойства строительных материалов и изделий.

Шишкина Александра Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии строительных изделий, материалов и конструкций Криворожского национального университета. Научные интересы: строительные материалы и изделия.

Щерба Владимир Викторович – аспирант кафедры технологии строительных изделий, материалов и конструкций Криворожского национального университета. Научные интересы: строительные материалы и изделия.

Alexander Shishkin – ScD (Eng.), professor, department chairman, Technology of Building Products, Materials and Constructions Department, Krivoy Rog National University. Academician of Academy of Mountain sciences of Ukraine. Scientific interests: properties of build materials and wares.

Alexandra Shishkina – Phd (Eng.), associate professor, Technology of Building Products, Materials and Constructions Department, Krivoy Rog National University. Scientific interests: building materials and products.

Vladimir Scherba – post graduate student, Technology of Building products, Materials and Constructions Department, Krivoy Rog National University. Scientific interests: building materials and products.