

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ В КАЧЕСТВЕ МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ К ЦЕМЕНТУ *Р*

В.И.Кондратенко, Н.Г.Нестеренко, А.Е.Дуанбекова
ЮКГУ им.М.Ауезова, г.Шымкент

В зависимости от влияния на свойства цемента добавки подразделяются на активные минеральные наполнители, технологические и регулирующие основные и специальные свойства цемента [1]. Свойства активных минеральных добавок устанавливаются по физико-техническим показателям (конец схватывания, прочность, водостойкость схватившегося теста) или путем измерения их химической активности [2].

Отходы цветной металлургии имеют разный химико-минералогический состав и по физико-химическим свойствам могут быть разделены на три группы:

- карбонатсодержащие – хвосты Кентауской обогатительной фабрики. Удельная поверхность 270-290 м²/кг. Отходы содержат (масс. %): доломит 50-60, известняк 10-15, барит 15-20, глинистые и рудные минералы до 3.
- железосодержащие – цинковый шлак комбината «Ачполиметалл», бокситовый шлак Павлодарского алюминиевого завода. Шлаки характеризуются большим содержанием стеклообразной фазы (50-90%) и оксидов железа (32-34%). Бокситовый шлак содержит оксиды железа (28-30%), кальцита (10-15%), β -C₂S (10-17%), зерна кварца (до 10%), полевошпатовое стекло (до 5%) и алюминаты (до 10%).
- кварцсодержащие – хвосты обогащения Белгородской обогатительной фабрики. Они состоят, в основном, из кварца (60-70%), а также содержат альбит (5-8%), пирит (5-10%), рудные минералы (до 3%) и др.

В исследованиях применялся клинкер марки 400 и гидратная известь-пушонка с содержанием активных CaO + MgO = 69% по массе. Химический состав клинкера, масс. %: SiO₂ – 23,10; Al₂O₃ – 5,02; Fe₂O₃ – 5,11; CaO – 65,11; P₂O₅ – 0,38. Расчетно-минералогический состав клинкера, масс. % C₃S – 45,6; C₂S – 45,6; C₃A – 4,2; C₃AF – 16,4.

Активность отходов определялась по методике [3]. Отходы домалывали до удельной поверхности 300-320 м²/кг. Активными считаются добавки, у которых конец схватывания теста, изготовленного на основе гидратной извести и добавки в соотношении 1:4, не позднее 7 сут. после затворения, а пределы прочности при изгибе (после пропаривания) не менее 1,0 МПа и при сжатии – 3,0 МПа.

Физико-механические характеристики исследуемых отходов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Физико-механические свойства отходов цветной металлургии

Наименование отходов	Нормальная густота теста, %	Конец схватывания, сут.	Предел прочности, МПа, при	
			изгибе	сжатии
Цинковый шлак комбината «Ачполиметалл»	23,8	1,08	1,6	5,3
Бокситовый шлак (г.Павлодар)	23,5	0,18	2,4	10,4
Хвосты Кентауской обогатительной фабрики (ОФ)	24,0	1,91	1,5	6,3
Хвосты Белгородской ОФ	30	2,12	1,1	3,7

Результаты показывают, что бокситовый шлак имеет наибольшую активность (конец схватывания наступает через 4 ч.). Наименьшую активность имеют хвосты Белгородской обогатительной фабрики (конец схватывания наступает через 28 часов).

Согласно результатам, нормальная густота теста из извести и добавок в соотношении 1:4 при использовании железосодержащих отходов находится в пределах 23,5-24%, карбонатсодержащих 24,0-24,5% и кварцсодержащих 29-30%. Наибольшей активностью обла-

дают железосодержащие добавки (предел прочности при сжатии образцов от 4,8 до 10,4 МПа, наименьшей – кварцсодержащие от (3,2 до 3,9 МПа).

Исследование влияния активных минеральных добавок на физико-механические свойства цемента проведены на основных видах отходов, представляющих каждую группу (таблица 2).

По сравнению с бездобавочным цементом, добавка карбонатсодержащих хвостов Кентауской обогатительной фабрики увеличивает водопотребность цемента и ускоряет конец схватывания цементного камня на 35 мин. Это объясняется взаимодействием карбоната кальция с трехкальциевым алюминатом с образованием гидрокарбоалюмината состава $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, который связывает большое количество воды, сокращая период формирования структуры цементного камня. Железосодержащая добавка (цинковый шлак) в количестве 20% от массы цемента ускоряет начало схватывания и сокращает период структурообразования цементного камня. Добавка в составе цемента кварцсодержащих хвостов Белгородской обогатительной фабрики реализует процесс пуццоланизации кремнезема гидроксидом кальция с образованием тоберморитоподобных гидросиликатов кальция. Этот процесс длится более 1 месяца, благодаря чему цемент с кварцсодержащей добавкой постепенно уравнивается по прочности с портландцементом без добавки, а затем и превосходит его на 7,5 МПа.

Таблица 2 - Физико-механические свойства цементов

Наименование добавки	Количество	Нормальная густота теста, %	Сроки схватывания, ч. мин.		Предел прочности, МПа при					
					изгибе			сжатии		
					через, сут					
Нач.	конец	3	7	28	3	7	28			
Без добавки	-	26,0	2-35	4-45	3,5	5,9	5,9	16	25	41
Цинковый шлак	20	24,8	2-15	3-35	3,6	5,0	8,6	19,2	29,5	45
Хвосты Кентауской обогатительной фабрики	15	26,7	2-45	4-10	3,8	5,2	7,5	16,5	24	48,5
Хвосты Белгородской обогатительной фабрики	20	27,0	3-40	5-40	3,6	4,6	5,5	14,5	21	38

Содержащиеся в клинкере алюминаты и алюмоферриты кальция, взаимодействуя при гидратации с карбонатами кальция и магния, входящими в состав карбонатсодержащей добавки, образуют гидрокарбоалюминаты ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$; $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$). Образование этих соединений способствует упрочнению структуры и повышению 28-суточной прочности цементного камня до 20%. Портландцемент с железосодержащей добавкой характеризуется быстрым нарастанием прочности в начальные сроки твердения: прирост начальной (3сут) и марочной прочности соответственно составляет 20 и 15%. При твердении цемента с железосодержащей добавкой большую роль играют реакции взаимодействия портландцемента с кремнеземной стеклообразной фазой шлака.

Таким образом, исследованиями установлена возможность применения отходов цветной металлургии в качестве активной минеральной добавки к цементу. При этом железосодержащие и карбонатсодержащие добавки повышают прочность цемента, регулируют его сроки схватывания и скорость твердения.

Литература

- 1 ГОСТ 24600-81. Добавка для цементов. Классификация.
- 2 Гольштейн Л.Я., Энтин З.Б. и др. Новые стандарты на активные минеральные добавки к цементам. -1983, -С.10-11.
- 3 ГОСТ 25094-82. Активные минеральные добавки. Методы испытания.

Қорытынды

Түсті металдардың қалдығын цементке минералды қоспа ретінде пайдалануға болатына анықталды.

Summary

It was determined a possibility to use non – ferrous metallurgy waste products as a mineral addition to cement.