

УДК 666.942

АТАБАЕВ Ф.Б.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЦЕМЕНТЫ С ДОБАВКАМИ ИЗ ВТОРИЧНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тенденція розвитку цементної галузі Узбекистану орієнтована на зниження витрат паливно-енергетичних ресурсів на одиницю продукції і збільшення обсягу виробництва цементу шляхом максимального залучення в виробничий процес місцевих сировинних матеріалів природного та техногенного походження, не погіршують якість цементу. Для цього цементні заводи республіки проводять цілеспрямовану політику щодо прийняття відповідних заходів в області пошуку нових перспективних джерел місцевих цементних сировинних матеріалів. В цьому аспекті важливим є також питання пошуку нових джерел мінеральних добавок та добавки - наповнювачі до цементу, що забезпечують максимальну економію клінкерної складової з одночасним поліпшенням фізико-механічних і будівельно-технічних властивостей додаткових цементів

Ключові слова: флотоотходи збагачення руд, вторинна сировина, добавка в цемент, додатковий портландцемент, фізико-хімічні властивості, структуроутворення, твердіння, формування штучного конгломерату.

Тенденция развития цементной отрасли Узбекистана ориентирована на снижение затрат топливно-энергетических ресурсов на единицу продукции и увеличение объема производства цемента путем максимального вовлечения в производственный процесс местных сырьевых материалов природного и техногенного происхождения, не ухудшающих качество цемента. Для этого цементные заводы республики проводят целенаправленную политику по принятию соответствующих мер в области изыскания новых перспективных источников местных цементных сырьевых материалов. В этом аспекте важнейшим является также вопрос изыскания новых источников минеральных добавок и добавок - наполнителей к цементу, обеспечивающих максимальную экономию клинкерной составляющей с одновременным улучшением физико-механических и строительно-технических свойств добавочных цементов

Ключевые слова: флотоотходы обогащения руд, вторичное сырье, добавка в цемент, добавочный портландцемент, физико-химические свойства, структурообразование, твердение, формирование искусственного конгломерата

The tendency of development of a cement industry of Uzbekistan is oriented to cost reduction of fuel and energy resources per unit of products and increase in production volume of cement by the maximum involvement in production process of the local raw materials of a natural and technogenic origin which are not worsening quality of cement. For this purpose cement works of the republic pursue purposeful policy on acceptance of adequate measures in the field of research of new perspective sources of local cement raw materials. In this aspect the major is also the question of research of new sources of mineral additives and additives - the fillers to cement providing the maximum economy of a brick component with simultaneous improvement of physicochemical and construction and technical properties of additional cements

Keywords: using waste flotation of enrichment of ores, secondary raw materials, an additive in cement, an additional portlandtsement, physical and chemical properties, structurization, curing, formation of an artificial conglomerate.

Введение. В связи с тем, что флотоотходы обогащения вольфрамовых (ФОВР) и флюоритовых руд (ФОФР) представлены алюмосиликатными минералами с примесями различных оксидов, они могут быть применены в качестве добавок к цементу. Для этого необходимо комплексно изучить их свойства с целью установить возможность использования в качестве добавки при получении добавочных цементов с оптимизацией их содержания в составе добавочных цементов и определить физико-механические свойства и соответствие полученных данных требованиям ГОСТ 10178-85. При этом, разработка и применение технологии получения добавочных цементов с использованием флотоотходов горно-обогатительных фабрик является не только технологически целесообразным вариантом энерго- и ресурсосбережения при производстве добавочного цемента, по качественным показателям не уступающего бездобавочному цементу и физико-механическим свойствам соответствующего требованиям на цементы с минеральными добавками марки ПЦ 400 Д20, но и актуальным решением проблемы охраны окружающей среды.

Экспериментальная часть. При проведении экспериментальных исследований в качестве исходных материалов использованы клинкеры АО «Кизилкумцемент» и АО «Ахангаранцемент», гипсовый камень, флотоотходы обогащения вольфрамовых руд Ингичинского месторождения и

флюоритовых руд (Месторождение Агата - Чибиргата). Исследования проведены в аккредитованной лаборатории Научно-исследовательского и испытательного Центра «Стром» Института общей и неорганической химии Академии наук Узбекистана, которая оборудована необходимыми приборами и оборудованием для выполнения химического анализа, и физико-химических и физико-механических исходного сырья и цемента (аналитическая лаборатория, ДТА, ИКС, рентгеновский аппарат, электронный микроскоп). Определение активности хвостов обогащения флюоритовых и вольфрамовых руд с целью установления возможности их применения в качестве активной минеральной или добавки наполнителя к портландцементу, проводилось в результате определения их прочности на сжатие и, затем расчетным путем - по критерию Стьюдента в соответствии с методикой ГОСТ 25094.

Результаты и их обсуждение. Установлено, что наиболее важными особенностями химического состава хвостов обогащения вольфрамовых руд является высокое содержание СаО и кремния, низкое содержание алюминия и присутствие 1,28 % серы и 0,11% P₂O₅ (табл.1). Минеральный состав хвостов определен по данным минералогического анализа усредненной пробы. Для минералогического анализа пробу предварительно подвергали гравитационно-магнитному фракционированию. Затем из каждой

© Ф.Б. Атабаев, 2016

фракции изготавливали монтированные выполнялась точная диагностика минералов и прозрачные шлифы, в которых под микроскопом подсчитывались их количественные соотношения.

Таблица 1 – Химический состав хвостов обогащения вольфрамовых руд

Элементы и оксиды	Содержание, %	Элементы и оксиды	Содержание, %
SiO ₂	48,55	P ₂ O ₅	0,11
Fe (общ)	14,7	MnO	1,4
K ₂ O	0,8	H ₂ O	0,18
Na ₂ O	1,2	CO ₂	6,64
CaO	18,95	S общ.	1,28
MgO	2,21	Cu	0,02
Al ₂ O ₃	3,96	Zn	0,001
TiO ₂	0,14	P ₂ O ₅	0,11
Сумма	100,12		

Минеральный состав этих хвостов определен по данным минералогического анализа усредненной пробы. Для минералогического анализа пробу предварительно подвергали гравитационно-магнитному фракционированию. Затем из каждой фракции изготавливали монтированные прозрачные шлифы, в которых под микроскопом выполнялась точная диагностика минералов и подсчитывались их количественные соотношения. Краткое описание рудных минералов сделано на основании исследования брикетов в оптическом и сканирующем электронном микроскопах (табл. 2).

Таблица 2– Результаты гравитационно-магнитного фракционирования и минеральный состав фракций

Минеральный состав хвостов			
Фракция	Вес,	Минеральный состав	Выход, %
Хвостохранилище №1. Скв.21 на профиле IV, интервал 0-5 м			
<2,9 г/см ³	12,80	Кварц, плагиоклаз, слюда	41,75
2,9-3,3 г/см ³	12,00	Слюда, кальцит, волластонит	39,15
3,3-4,0 г/см ³	2,00	Уралит, геденбергит, гранат	6,52
>4,0 г/см ³ магн.	1,00	Пирротин (преобладает), магнетит	3,26
>4,0 г/см с. э-м.	2,00	Пирротин, пирит	6,52
>4,0 г/см сл.э-магн.	0,20	Сульфиды, геденбергит	0,65
>4,0 г/см ³ не э-магн.	0,40	Сульфиды (90%), шеелит	1,30
>6,0 г/см ³ не магн.	0,26	Шеелит, сульфиды, висмут самородный, золото самородное (сульфидов)	0,85
Всего	30,66		100,0
Средняя проба из хвостохранилища №2			
<2,9 г/см ³	15,38	Кварц, плагиоклаз, слюда	39,16
2,9-3,3 г/см ³	15,94	Слюда, кальцит, волластонит	40,59
3,3-4,0 г/см ³	2,07	Уралит, геденбергит, гранат	5,27
>4,0 г/см ³ магн.	2,68	Пирротин (преобладает), магнетит	6,84
>4,0 г/см ³ с. э-м.	2,04	Пирротин, пирит	5,19
>4,0 г/см ³ сл.э-магн.	0,38	Сульфиды, геденбергит	0,97
>4,0 г/см не э-магн.	0,48	Сульфиды (90%), шеелит	1,22
>6,0 г/см ³ не магн.	0,29	Шеелит, сульфиды, висмут самородный, золото самородное (сульфидов)	0,76
Всего	39,27		100,0

Определение химического состава проб преимущественным содержанием оксидов кремния, флотоотхода обогащения флюоритовых руд показало, присутствуют оксиды кальция, алюминия, железа, что его химический состав представлен магния. Величина потери массы при прокаливании, а

также наличие оксида кальция и серного ангидрида указывает на наличие в пробах флотоотхода карбонатных и сульфатных соединений (табл.3). Для получения добавочных цементов использован отход вторичного обогащения хвостов вольфрамовых руд. Состав усредненной их пробы характеризуется наличием оксидов: кремния SiO_2 ; алюминия Al_2O_3 ; железа Fe_2O_3 ; кальция CaO и магнезия MgO . Исходя из химического состава сделано прогнозное заключение о возможности использования этих отходов в качестве добавки-наполнителя для производства цемента.

Известно, что основным критерием, определяющим возможность использования той или иной добавки, является показатели ее активности, определяемые по способности ее поглощать CaO из

насыщенного раствора извести или по прочности на сжатие, определяемой по критерию Стьюдента [1, 2].

В результате проведенных испытаний и математических преобразований полученных результатов по методике ГОСТ 25094 установлено, что значение критерия Стьюдента для флотоотхода обогащения флюоритовых руд составило $t = 4,18$, а для флотоотхода вторичного обогащения вольфрамовых руд - $t = 4,54$, что больше его нормативного значения $t > 2,07$. Следовательно, оба флотоотхода считаются выдержавшими испытание на активность по прочности и в соответствии с Oz DSt 901-98 (п.4.2) они могут использоваться в качестве добавок для цементов.

Таблица 3 – Химический состав исходных компонентов

Материал	Содержание массовой доли оксидов, %								
	п.п.п	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Пр.	Σ
Клинкер	0,75	20,54	5,19	3,56	62,04	3,60	0,62	3,7	100,0
Камень гипсовый	при 400° C 19,10	1,52	0,13	0,14	33,04	0,20	43,46	2,41	100,0
ФОВР	4,89	46,17	5,28	14,90	21,71	2,22	Сл.	4,83	100,0
ФОФР	2,81	88,89	1,89	1,60	2,90	0,52	1,02	0,37	100,0

Для применения того или иного вида минеральной добавки к цементу необходимо определить эффективность его использования в соответствии с требованиями по ГОСТ 25094 и установить оптимальную дозировку добавки в цементе. Для этого, проведено исследование по выбору оптимальной дозировки флотоотходов вольфрамовых и флюоритовых руд в цементе и оптимального состава портландцемента с добавкой этих отходов. Для этого совместный помол клинкера и добавки усредненной пробы флотоотходов обогащения флюоритовых и вольфрамовых руд в присутствии 5% гипсового камня осуществляли в лабораторной шаровой мельнице. Количество вводимой добавки составляло (10, 15, 20)% от массы клинкера. В качестве базы для сравнения использовали бездобавочный цемент, изготовленный путем совместного помола клинкера с 5 % гипсового камня. Полученные результаты показывают, что введение до 15% флотоотходов обогащения флюоритовых и вольфрамовых руд не снижает прочность бездобавочного цемента (табл.4). Увеличение содержания флотоотходов снижает прочность цемента на одну марку [3-5] .

Выводы. Установлена возможность использования до 15 % минеральных техногенных отходов - флотоотходов обогащения вольфрамовых и флюоритовых руд в качестве добавки-наполнителя при производстве общестроительных портландцементов без снижения их марочной прочности. Флотоотходы горно-обогатительных фабрик, согласно ГОСТ 24640-91 «Добавки для

цементов. Классификация», по характеру основного воздействия на свойства цемента, можно отнести к компонентам вещественного состава цемента. Основным эффектом воздействия такого вида добавок является экономия клинкера, а основным критерием оценки свойств добавок – большее снижение доли клинкера, чем снижение активности цемента. Использование указанных добавок способствует снижению затрат энергоносителей на помол клинкера, увеличению объема производства и снижению себестоимости цемента и за счет масштабной утилизации флотоотходов - улучшению экологической обстановки в районах горно-обогатительных фабрик.

Таблиця 4– Результати испытаний добавочных портландцементов, содержащих флотоотходы обогащения флюоритовых и вольфрамовых руд

Обозначение цементов	Сроки схватывания, час – мин.		Расплав конуса, mm	Предел прочности через 28 сут (kgf/cm ²):		
	начало	конец		при изгибе	при сжатии	Рост (+) или спад (-) прочности
Добавочные цементы с флотоотходом обогащения флюоритовых руд						
ПЦ Д0	2-18	3-34	115	67,0	413	-
ПЦ Д10	2-35	3-44	114	65,7	406	+7,0
ПЦ Д15	2-48	3-52	115	64,1	403	+10,0
ПЦ Д20	3-10	4-14	114	60,5	376	-27,0
Добавочные цементы с флотоотходом обогащения вольфрамовых руд						
ПЦ Д0	2-15	3-30	114	68,2	402	-
ПЦ Д10	2-55	3-40	114	76,1	410	+8,0
ПЦ Д15	2-45	3-35	116	75,4	418	+16,0
ПЦ Д20	2-55	4-00	115	59,6	367	-35,0

Список литературы

References (transliterated)

1. Oz DSt 901-98 «Добавки для цементов. Активные минеральные добавки и добавки-наполнители. Технические условия». Введен в действие приказом Государственного Комитета Республики Узбекистан по архитектуре и строительству № 44 от 5 июня 1998 г.
2. ГОСТ 25094 - 94 «Добавки активные минеральные для цементов. Методы испытания». Межгосударственный стандарт. Введен в действие с 1 января 1996 г. Москва. 1996 г.
3. F.B. Atabayev. *Development of the production technology of portlandcement clinker with use of waste of enrichment of tungsten ores* //The Abstracts of the International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition PPM 2015. 15-18 September 2015. Cesme Izmir-TURKEY. – P.515-519.
4. Хабиров Р.С., Мирхамидова Ф.З., Алехина Г.Б., Искандарова М., Атабаев Ф.Б. и др. «Хвосты» обогащения вольфрамовых руд – комплексное сырье для производства // Экологический вестник. № 4, 2015 г. –С. 11-14.
5. Искандарова М., Атабаев Ф.Б., Миронюк Н.А., Кадырова Ф.Д. Новое технологическое решение вопроса получения клинкера и добавочных цементов с комплексным использованием техногенных минеральных ингредиентов //Materials of international scientific practical conference. Bukhara, 10-12 November 2015. – P.255-258.
1. Oz DSt (State standard of the Republic of Uzbekistan) 901-98 "Additives for cements. The active mineral additives and additives-fillers. Technical conditions". Promulgated by order of the State Committee of the Republic of Uzbekistan for architecture and construction No. 44 dated June 5, 1998.
2. GOST (State standard) 25094 - 94 "Additives active mineral for cements. Test methods". Interstate standard. Introduced with effect from January 1, 1996, Moscow. 1996
3. F.B. Atabayev. *Development of the production technology of portlandcement clinker with use of waste of enrichment of tungsten ores* //The Abstracts of the International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition PPM 2015. 15-18 September 2015. Cesme Izmir-TURKEY. – P.515-519.
4. Khabirov R. S., F. Z. Mirhamidova, Alekhina G. B., M. Iskandarova, F. Atabayev B. and others, "Tails" enrichment of tungsten ores – complex raw materials for production // Ecological Bulletin. No. 4, 2015, P. 11-14.
5. M. Iskandarova, F. Atabayev B., Mironyuk N. A. Kadyrov F. D. *New technological solution to the problem of producing clinker and the additive cements with a complex manmade mineral ingredients* //Materials of international scientific practical conference. Bukhara, On 10-12 November 2015. – P. 255-258.conference. Bukhara, On 10-12 November 2015. – P. 255-258. of international scientific practical conference. Bukhara, 10-12 November 2015. – P.255-258.

Поступила (received) 30.06.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

«Хвосты» збагачення вольфрамових руд – комплексне сировина для виробництва / Р. С. Хабиров, Ф. З. Мирхамидова, Р. Б. Алехина, М. Искандарова, Ф. Б. Атабаев та ін // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х. : НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 10–14. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

«Хвосты» обогащения вольфрамовых руд – комплексное сырье для производства / Р.С. Хабиров, Ф.З. Мирхамидова, Р.Б. Алехина, М. Искандарова, Ф.Б. Атабаев и др. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х. : НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 10–14. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

«Tails» enrichment of tungsten ores – complex raw materials for production / R. S. Khabirov, F. Z. Mirhamidova, G. B. Alekhina, M. Iskandarova, F. B. Atabaev and others // Bulletin of NTU “KhPI”. Series: Chemistry, chemical technology and environment. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. - № 22. – P.10-14. – Bibliogr.: 5. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Атабаєв Фаррух Бахтиярович – кандидат технічних наук, Інститут загальної та неорганічної хімії Академії наук Республіки Узбекистан, старший науковий співробітник-дослідник науково-дослідного випробувального центру «Стром»; тел: +99871 269-02-69; +99890 999-07-21; e mail: atabaev_farruh@mail.ru; farruh1414@rambler.ru

Атабаєв Фаррух Бахтиярович – кандидат технических наук, Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, старший научный сотрудник-исследователь научно-исследовательского и испытательного центра «Стром»; тел: +99871 269-02-69; +99890 999-07-21; e-mail: atabaev_farruh@mail.ru; farruh1414@rambler.ru

Atabaev Farrukh Bakhtiyarovich – Doctor of Technical Sciences (Ph. D.), Institute of General and inorganic chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, senior scientific employee-researcher in the research and test center "Strom"; tel: +99871 269-02-69; +99890 999-07-21; e-mail: atabaev_farruh@mail.ru; farruh1414@rambler.ru