

Шаповалов Н. А., д-р техн. наук, проф.,
Загороднюк Л.Х., канд. техн. наук, проф.,
Щекина А.Ю., аспирант,
Агеева М.С., канд. техн. наук, доц.,
Ивашова О. В., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова

МИКРОСТРУКТУРА ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА, СОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДЫ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

lh47@mail.ru

Электронные микроскопические исследования продуктов гидратации цементов, содержащих отходы флотационного обогащения железных руд, подтвердили возможность использования их в составе смешанных цементов в качестве минерального наполнителя. Установлено, что в процессе совместной гидратации цемента и тонкодисперсных отходов флотационного обогащения железных руд наблюдается равномерное распределение продуктов гидратации в объеме композита.

Ключевые слова: смешанные вяжущие, отходы флотации железных руд, электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, физико-механические показатели.

С каждым годом увеличивается номенклатура цементов, используемых для приготовления бетонов и строительных растворов. Специальные цементы придают бетонам и растворам особые свойства, расширяют возможности его применения в строительстве. Особый интерес в связи с этим представляют смешанные цементы с использованием отходов флотационного обогащения железных руд.

Химический состав усредненной пробы отходов флотационного обогащения железных руд представлен следующими оксидами, в % :SiO₂ - 52,250; Fe₂O₃ -34,433; Fe_{общ} - 26,842; Fe³-24,103; FeO- 3,562; CO₂-3,129; Fe²-2,762; MgO - 1,686; CaO - 1,514; K₂O -1,343; Na₂O - 0,424; P₂O₅- 0,163; P - 0,071; MnO - 0,057; S- 0,043; TiO₂ - 0,06.

Минеральный состав усредненной пробы отходов флотационного обогащения железных руд характеризуется наличием на рентгенограмме отражений следующих соединений: минералов кварца, гематита, силикатов железа, рудных карбонатов железа, гидроксидов железа, магнетита, нерудных карбонатов.

Исследование гранулометрического состава порошков отходов обогащения железных руд и применяемого цемента методом лазерной гранулометрии показало, что области распределения частиц отходов обогащения и цемента достаточно сближаются, при этом отмечается, что дисперсность отходов обогащения достаточно высока (рис.1, табл. 1, 2).

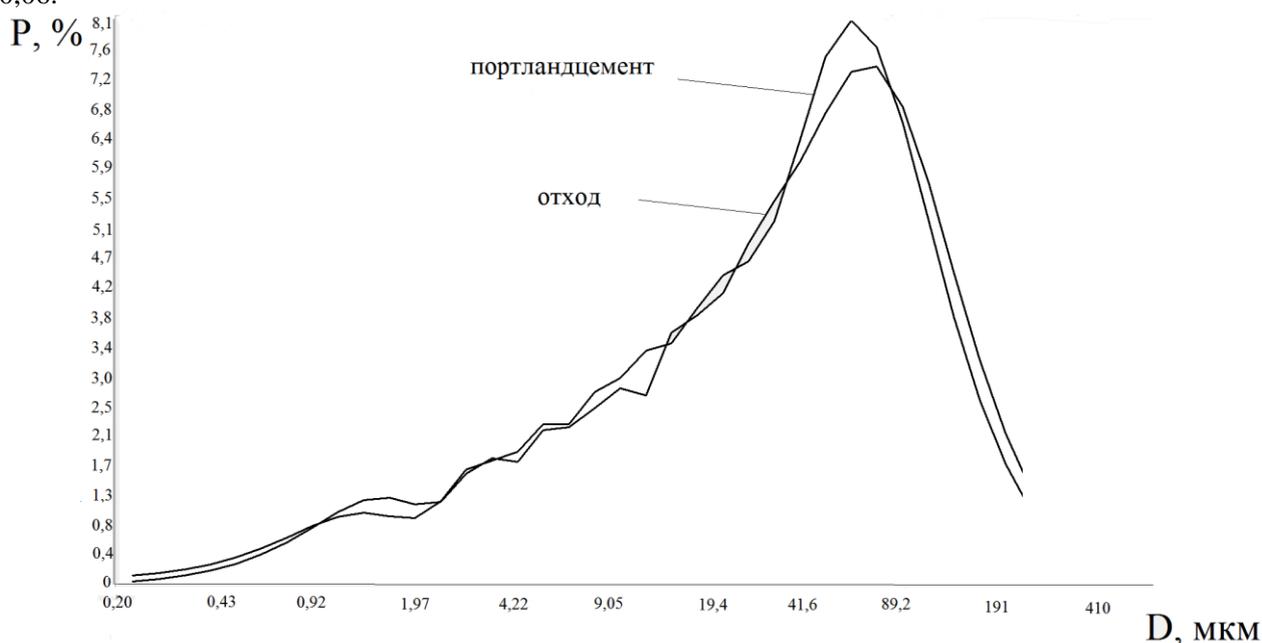


Рис.1. Графики распределения частиц отходов обогащения и портландцемента по размерам

Таблица 1

Таблица соответствия частиц (D, мкм) заданным значениям весовой доли

отход	3,43	8,93	17,1	27,6	39,8	54,1	71	94	135	600
P, %	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
цемент	3,45	8,66	16,2	26,1	38,6	51,4	66	86	123	600
P, %	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

Таблица 2

Таблица весовой доли частиц (P, %), соответствующих заданным значениям части

отход	13,3	21,6	33	57,3	74,4	82	92,2	96,3	99,7	100
D, мкм	5	10	20	50	80	100	150	200	400	600
цемент	13,4	22,1	34,1	58,9	77,4	84,8	93,8	97,1	99,8	100
D, мкм	5	10	20	50	80	100	150	200	400	600

Для исследования микроструктуры отходов флотационного обогащения железных руд и изучения состава гидратных новообразований цементных камней применялся растровый электронный микроскоп высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия позволяет получить изображения объёмных электронно-плотных образцов с высоким разрешением путём сканирования образцов тонко сфокусированным пучком электронов.

Для получения полной информации о микроструктуре поверхности сколов полученных смешанных цементов с использованием отходов обогащения железных руд изучали порошки отходов обогащения в естественном состоянии (в порошке) при различных увеличениях (рис.2).

Установлено, что частицы зерен отходов обогащения имеют осколчато-пластинчатую многогранную форму, средний размер зерен в поперечнике составляет 20...30 мкм. Отдельные зерна, которых содержится в объеме до 10%, имеют максимальные размеры до 100мкм.

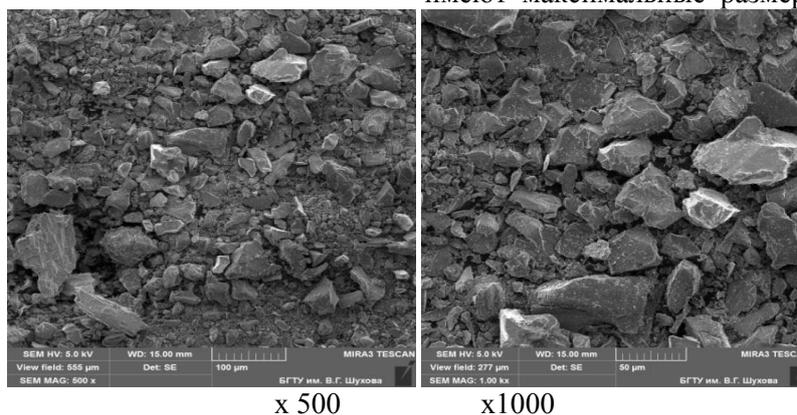


Рис. 2. Структура поверхности порошков отходов флотационного обогащения железных руд

Поверхность зерен отходов характеризуется горизонтальными пластинчатым строением, представляется, что такая форма зерен положительно повлияет на формирование микроструктуры смешанного вяжущего и на физико-механические показатели цементного композита.

Результаты рентгеноспектрального микрозондового анализа по элементному составу в виде спектров поверхности порошка в разных точках (рис. 3, табл. 3) подтверждается минералогическим составом и показывает, что зерна представлены минералами кварца, гематитом, силикатами железа, рудными карбонатами и гидросиликатами железа, в незначительных количествах присутствуют магнетит и нерудные карбонаты.

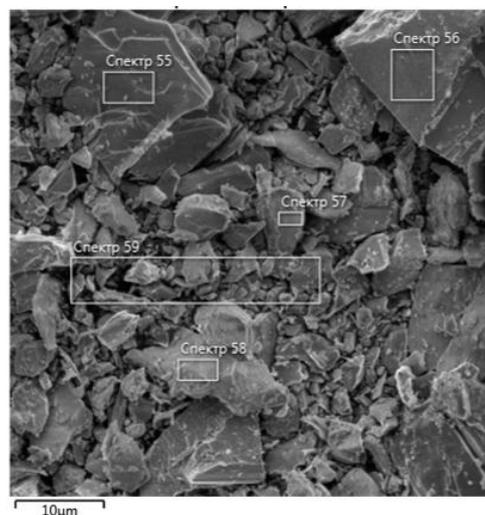


Рис. 3. Микрофотография порошка отходов обогащения железных руд с указанием точек исследуемых спектров

Таблица 3

Составы спектров в весовых процентах в отходах обогащения железных руд

эле- менты	номера спектров									
	55		56		57		58		59	
	вес. %	δ	вес. %	δ	вес. %	δ	вес. %	δ	вес. %	δ
Fe	28,8	0,6	73,6	0,4	27,4	0,8	-	-	25,3	1,1
O	39,0	0,8	25,4	0,4	39,7	0,6	54,9	0,4	40,0	1,0
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	8,6	1,9
Si	20,7	0,4	1,0	0,1	21,3	0,4	45,1	0,4	24,0	0,7
C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K	7,5	0,8	-	-	8,4	0,8	-	-	-	-
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	2,9	0,2	-	-	3,1	0,2	-	-	2,1	0,2
Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Для исследований формовали образцы-кубики, размерами 30x30x30 мм из цементных композиций в соотношениях цемент - минеральный наполнитель, %: 95-5; 90-10; 80-20; 70-30, «нулевые» образцы формовали из бездобавочного цемента. В качестве минеральных наполнителей использовали отходы флотационного обогащения железных руд.

Рассев средних проб отходов флотационного обогащения на стандартных ситах для инертных материалов показал, что преобладающей фракцией, остающейся на сите № 0,08, составляет 90,6%, незначительное количество фракций, остаются на ситах: №0,63 и № 1,25 и составляет, соответственно 7,652% и 0,32%. Образцы твердели в нормальных условиях в течение 28 суток.

Изучены поверхности скола бездобавочного цементного камня в возрасте 28 сут с целью последующего их сравнения со структурой гидратированных образцов на основе смешанных вяжущих.

В соответствии с классическими представлениями, развитие кристаллической структуры цементного камня происходит в два этапа: на

первом этапе формируется пространственный кристаллический каркас и возникают контакты срастания между кристаллами, а на втором этапе происходит обрастание уже имеющегося каркаса.

К возрасту 28 сут отмечается плотная масса скола цементного камня (рис. 4, x500) представляющая собой отдельные блоки, состоящие из слоев образованных отдельными зернами-чешуйками, которые в свою очередь, состоят из мелких шарообразных включений (рис.4, x2000) просматриваются незначительные поры 0,5 мкм в диаметре.

На микрофотографии видно, что блоки выглядят по-разному: одни имеют ясно выраженную слоистость, другие похожи на бесформенную массу, что объясняется тем, что плоскости сколов в одних блоках проходят по слою, а в других по чешуйкам, т.к. сами блоки ориентированы в разных направлениях.

При больших увеличениях (рис.4, x20000, x50000) ясно видно, что бесформенная масса это те же слои чешуек. Эти блоки представляют собой гидросиликаты кальция переменного состава.

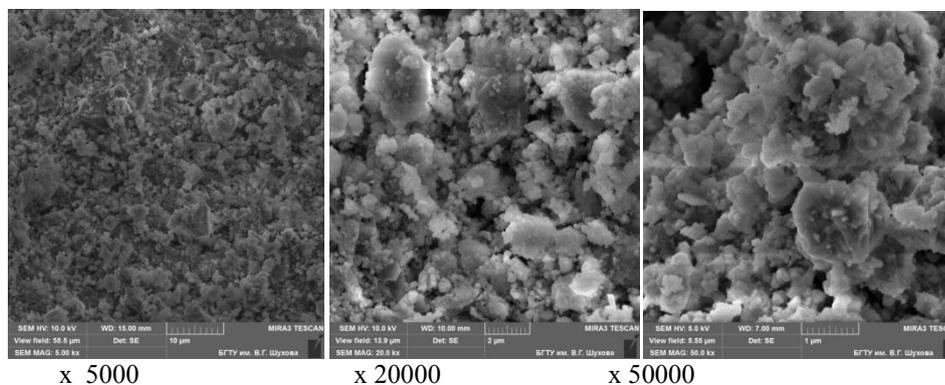


Рис.4. Микрофотография поверхности излома в возрасте 28 сут гидратированного бездобавочного цемента

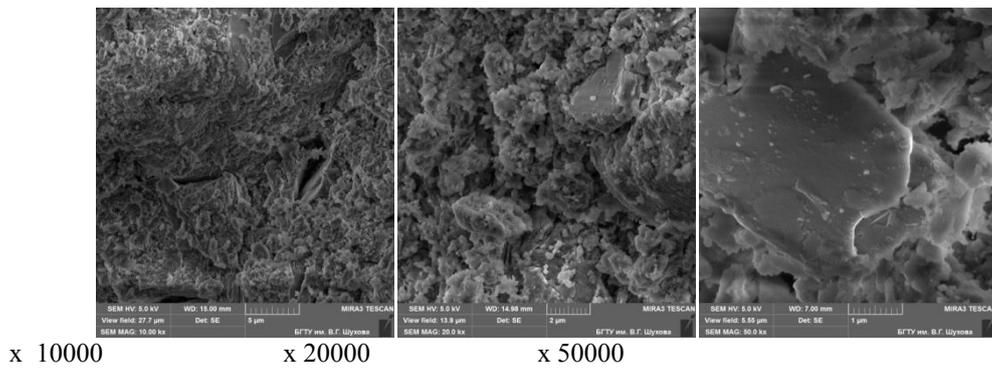


Рис. 5. Микрофотографии поверхности излома образца смешанных цементов (5 % минерального наполнителя) в возрасте 28 сут

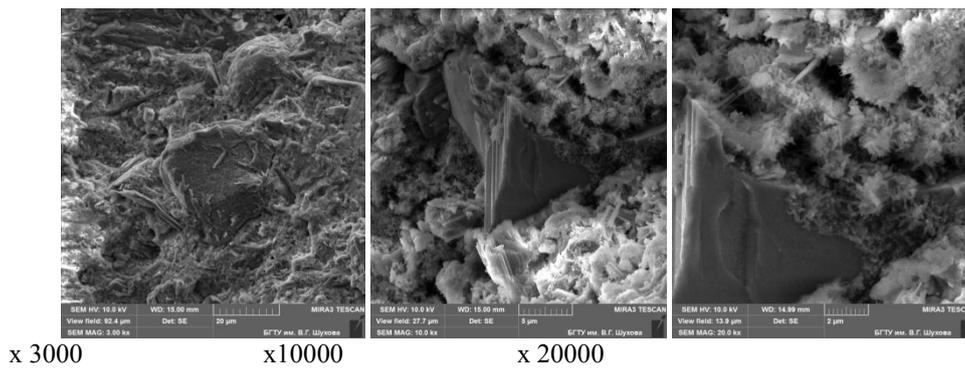


Рис. 6. Микрофотографии поверхности излома образца смешанных цементов (10 % минерального наполнителя) в возрасте 28 сут

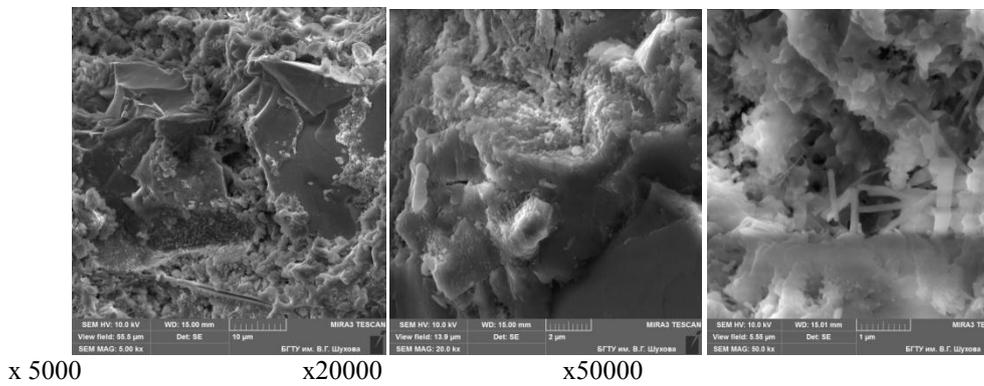


Рис. 7. Микрофотографии поверхности излома образца смешанных цементов (20 % минерального наполнителя) в возрасте 28 сут

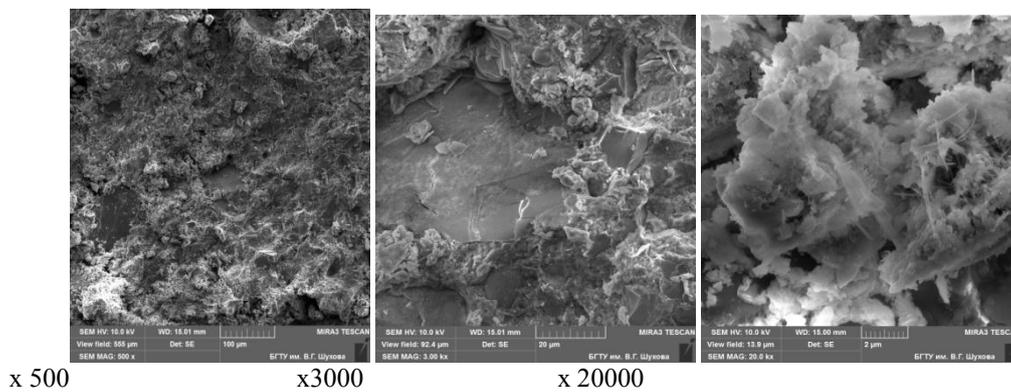


Рис. 8. Микрофотографии поверхности излома образца смешанных цементов (30 % минерального наполнителя) в возрасте 28 сут

С увеличением содержания наполнителя формируется наиболее плотная структура композита с ярко выраженным более густым зарастанием пор с образованием гидросиликатов, гидрогранатов и гидроферритов кальция, которые плотно формируются на зернах минерального наполнителя как на подложке, что выразительно просматривается на рисунках 7-8, а также подтверждается результатами микронзондового исследования (рис. 9, табл. 4).

Причиной высокой гидратационной активности тонких фракций минерального наполнителя является его высокая удельная поверхность, механохимически активированные поверхностные слои и наполнителя и зерен цемента, а также очень незначительная толщина полученных оболочек (порядка 2 мкм), возникающих на зернах в процессе гидратации обеспечивают высокие физико-механические показатели, что подтверждается результатами исследований электронной микроскопии.

Исследование структурообразования при твердении разработанных вяжущих в возрасте 28 суток показало, что формируемая матрица затвердевшего вяжущего является достаточно однородной с включениями пор и пустот.

В результате кристаллизации новообразований в порах наблюдается частичное зарастание последних и, как следствие, уменьшение пористости камня в целом. Установлено, что пористость образцов снижается с увеличением содержания минерального наполнителя (рис. 5 - 8). Отчетливо видно, что частички отходов флотационного обогащения железных руд различной степени дисперсности покрыты продуктами гидратации. При этом мельчайшие зерна наполнителя выступают центрами кристаллизации новообразований. Это приводит к повышению прочности цементного камня, что подтверждается результатами физико-механических испытаний образцов этих цементных композиций.

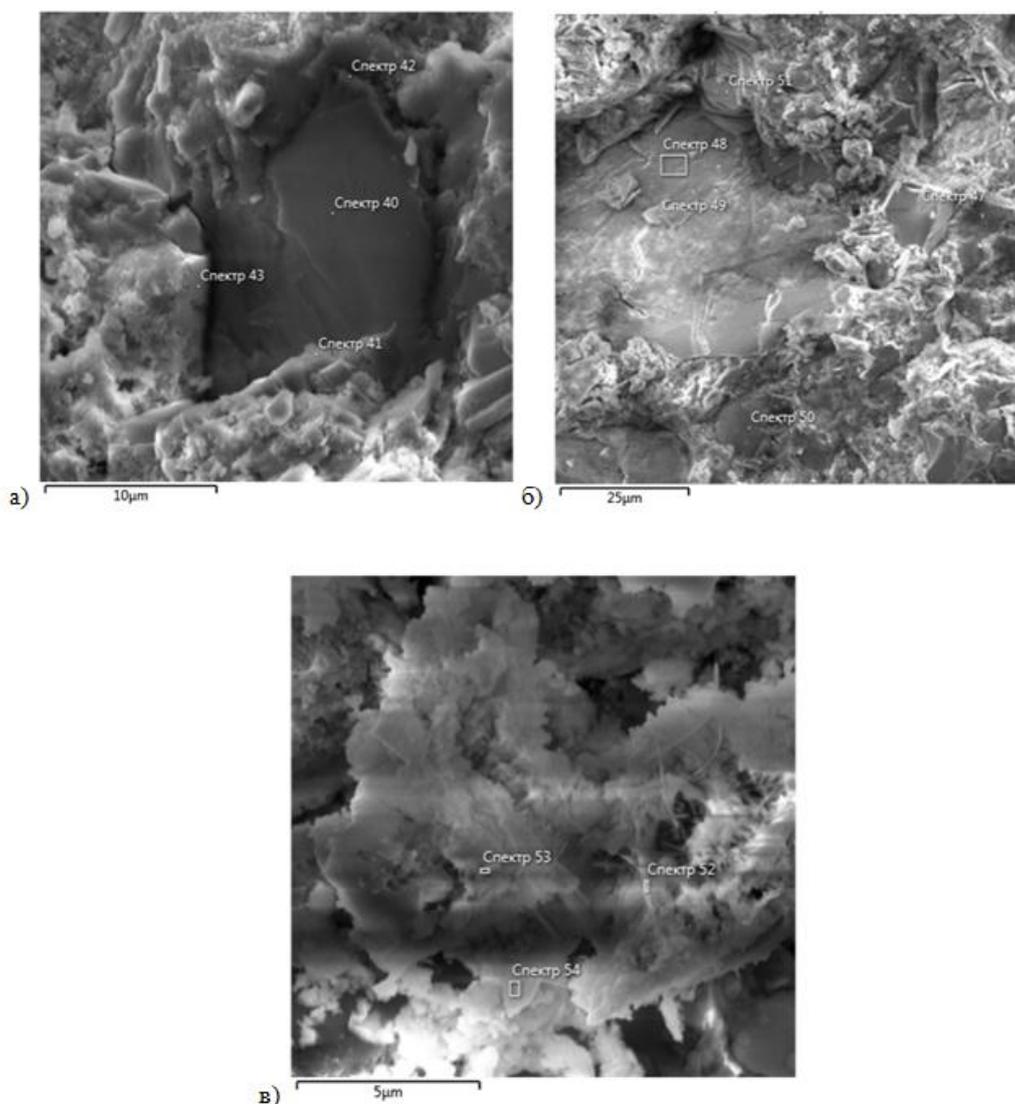


Рис. 9. Микрофотографии поверхностей изломов образцов смешанных цементов в возрасте 28 сут при микронзондовом исследовании с содержанием минерального наполнителя: а – 10 %; б – 20 %; в – 30 %.

Таблица 4

Составы спектров в весовых процентах в пробах смешанных цементов

номера спектров		элементы									
		Fe	O	Ca	Si	C	K	S	Al	Mg	Na
Содержание минерального наполнителя 10%											
40	вес. %	27,0	36,2	1,3	15,5	12,2	5,1	-	1,1	1,6	-
	δ	1,2	0,8	0,2	0,4	0,9	0,3	-	0,1	0,1	-
41	вес. %	11,2	47,7	22,4	6,9	9,1	1,2	-	0,6	0,4	0,5
	δ	1,3	0,9	0,6	0,2	0,7	0,2	-	0,1	0,1	0,1
42	вес. %	20,4	41,8	11,0	12,1	8,4	4,2	-	1,0	1,1	-
	δ	1,3	0,8	0,4	0,3	0,7	0,2	-	0,1	0,1	-
43	вес. %	8,8	26,6	53,2	3,8	6,6	1,0	-	-	-	-
	δ	1,4	0,8	1,1	0,2	0,6	9,2	-	-	-	-
47	вес. %	7,2	54,2	6,7	25,7	5,0	0,7	0,3	0,3	-	-
	δ	0,6	0,5	0,2	0,3	0,5	0,1	0,1	0,0	-	-
Содержание минерального наполнителя 20%											
48	вес. %	7,6	50,9	31,0	4,5	3,7	1,3	0,2	0,2	0,6	-
	δ	0,7	0,5	0,4	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	-
49	вес. %	22,4	44,3	14,8	12,3	-	3,6	0,3	0,6	1,7	-
	δ	0,7	0,4	0,2	0,2	-	0,1	0,1	0,1	0,1	-
50	вес. %	3,4	50,1	32,9	5,4	5,1	0,9	0,3	0,9	0,5	0,4
	δ	0,7	0,5	0,4	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
51	вес. %	25,4	37,4	1,1	24,1	-	7,9	-	0,5	3,6	-
	δ	0,7	0,4	0,1	0,3	-	0,2	-	0,1	0,1	-
52	вес. %	-	53,1	25,9	9,2	6,3	0,8	1,7	1,3	-	1,0
	δ	-	0,6	0,4	0,2	0,6	0,1	0,1	0,1	-	0,1
Содержание минерального наполнителя 30%											
53	вес. %	-	33,2	45,1	9,7	3,0	1,9	3,0	2,1	0,6	0,7
	δ	-	0,7	0,7	0,3	0,6	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1
54	вес. %	-	34,9	43,9	11,6	3,4	2,1	1,1	1,8	0,6	0,7
	δ	-	0,6	0,7	0,3	0,6	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1

Таким образом, электронные микроскопические исследования продуктов гидратации цементов, содержащих отходы флотационного обогащения железных руд, подтвердили возможность использования их в составе смешанных цементов в качестве минерального наполнителя.

Установлено, что в процессе совместной гидратации цемента и тонкодисперсных отходов флотационного обогащения железных руд наблюдается равномерное распределение продуктов гидратации в объеме композита, что обеспечивает высокие физико-механические

характеристики смешанным цементам на основе отходов флотации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коняев В.П. Техногенное минеральное сырье России и направление его использования. М.: Изд. АСВ, 2001. 123 с.
2. К проблеме повышения эффективности композиционных вяжущих / В.С. Лесовик, Н.И. Алфимова, Е.А. Яковлев, М.С. Шейченко // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. №1. 2009. С. 30-33.
3. Строчкова В. В., Лесовик Р. В. Оценка микроструктуры искусственных композитов // Строительные материалы. № 3. 2007. С. 97-100.
4. Лесовик Р. В., Жерновский И. В. Выбор кремнеземсодержащего компонента композиционных вяжущих веществ // Строительные материалы. № 8. 2008. С. 78-79
5. Лесовик В.С. Строительные материалы из отходов горнорудного производства Курской магнитной аномалии // Учебное пособие. М. Белгород: Изд-во АСВ. 1986. 155 с.
6. Отходы обогащения горнорудной промышленности в производстве строительных материалов / Л. Х. Загороднюк, А. Ю. Щекина, Д. Ю. Попов, В. С. Ильченко, О. И. Ширяев // Актуальные проблемы современной науки в 21 веке: Материалы I междунар. науч.-практ. конф, (Москва, 31 март. 2013 г.), М.: Изд-во Перо, 2013. С. 41-43.
7. Получение композиционных вяжущих в различных помольных агрегатах / А. В. Шкарин, Л. Х. Загороднюк, А. Ю. Щекина, И. Г. Лугина // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. 2012. №3. С.53-57.