

Т.Т. Исмаилов, А.В. Логачев, Б.С. Лузин, В.И. Голик
ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ АКТИВНОСТИ ВЯЖУЩИХ
ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ
ТВЕРДЕЮЩИХ СМЕСЕЙ

Обоснована возможность замены цемента при изготовлении твердеющих смесей отходами. Приведены результаты моделирования возможности замены цемента доломитом. Показан механизм влияния механической активации материала с учетом релаксационных свойств материала. Определены условия проявления эффекта механической активации в дезинтеграторе или в мельнице ударно-отражательного типа в зависимости от скорости и времени обработки. Дан прогноз технико-экономических результатов.

Ключевые слова: твердеющие смеси, фосфогипс, сульфидно-дрожжевая бражка, водо-вяжущие отношения, дезинтегратор.

Семинар 16

T.T. Ismailov, A.V. Logachyov,
B.S. Luzin, V.I. Golik
WAYS OF ASTRINGENT ACTIVITY
INCREASE FROM PRODUCTION
WASTES AT MANUFACTURING OF
HARDENING MIXES

It is proved the possibility of cement replacement at manufacturing of hardening mixes by wastes. The results of modelling of cement replacement possibility by dolomite are resulted. It is shown the mechanism of material mechanical activation influence with the account of relaxational properties of a material. There are defined the conditions of mechanical activation effect display in disintegrator or in a mill of percussive-reflecting type depending on speed and processing time. The forecast of technical and economic results is given

Key words: hardening mixes, phosphoric gypsum, sulfide-yeast brew, water-astringent relations, disintegrator.

Для приготовления твердеющей закладки при добыче руд в качестве вяжущего используют преимущественно портландцемент. Он является дефицитным и дорогостоящим материалом, поэтому заменяется местными материалами: доменными и

топливными шлаками, золой, белитовыми и нефелиновыми шлаками и т.п.

Одним из наиболее распространенных отходов является продукт химической переработки апатитов-фосфогипс. Утилизация его не имеет широкого распространения, поэтому стоимость невелика. Не менее распространены отходы алюминиевого производства - белитовые шламы. Широко используются отходы карбонатов, например, доломита.

Для определения технологической возможности и экономической целесообразности применения отходов в качестве вяжущих выполняются комплексные исследования.

Способом получения β - модификации полугидрата сульфата кальция является термообработка нейтрализованного фосфогипса при температуре около 200 °С. Обязательной операцией является сушка нейтрализованного фосфогипса до влажности не более 10 %.

В лаборатории ССЦК термообработку фосфогипса проводили при

Таблица 1
Свойства вяжущего из фосфогипса

Показатели	Единицы	Величина	
		немолотый	моло- тый
при водо-вяжущем отношении 0,8			
Сроки схватывания:	мин		
- начало		5	5
- конец		8	8
Предел прочности при изгибе в возрасте:	МПа		
- 3 часа		1.34	2.1
- 3 суток		1.43	2.1
- 28 суток		1.98	4.54
Предел прочности при сжатии в возрасте:	МПа		
- 3 часа		1.72	2.88
- 3 суток		1.96	3.28
- 28 суток		3.4	6.8
при водо-вяжущем отношении 1,0			
Сроки схватывания:	мин.		
- начало		5	5
- конец		14	14
Предел прочности при изгибе в возрасте:	МПа		
- 3 часа		1.18	1.72
- 3 суток		1.27	1.82
- 28 суток		2.15	2.70
Предел прочности при сжатии в возрасте:	МПа		
- 3 часа		1.22	2.06
- 3 суток		1.26	2.22
- 28 суток		2.88	4.2

температуре 160-200 °С в течение 1,5-3,0 часов.

При переходе в полугидрат гипс теряет 15 % воды. Так как фосфогипс содержит 90-95 % $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 5-10 % - примесей, содержание кристаллизационной воды после дегидратации фосфогипса не превышает 6 %.

Вяжущие свойства фосфогипса исследовали на лабораторном стенде. Нагрев цилиндра до заданной температуры осуществляется с помощью электронагревателей на наружной поверхности цилиндра.

Вяжущее из фосфогипса имеет удельную поверхность 5850 $\text{см}^2/\text{г}$ и содержание гидратной воды 5,84%. Изменение удельной поверхности от начальной, для двух- водного фосфогипса равной 3285 $\text{см}^2/\text{г}$, до величи-

ны 5850 $\text{см}^2/\text{г}$ для полугидрата фосфогипса β - модификации объясняется тем, что в процессе появления нового кристаллообразования частицы трутся друг о друга. Для улучшения свойств вяжущего его мололи его в шаровой мельнице в течение 10 минут. Образцы размерами 40x40x160 мм готовили при водо-вяжущем отношении 0,8 и 1,0 с твердением в естественных условиях и испытывали на прессе (табл. 1).

При увеличении удельной поверхности до 6300 $\text{см}^2/\text{г}$ прочность образцов по сравнению с базовым значением увеличилась в 2 раза. В возрасте 28 суток предел прочности при сжатии при отношении 0,8 составил 6.8 МПа против 3.4 МПа а при отношении 1,0 – 4.2 МПа против 2.9 МПа.

Таблица 2

Влияние добавок на свойства фосфогипса

Состав вяжущего	Водо- вяжущее отношение	Предел прочности, МПа			
		2 часа		28 суток	
		изгиб	сжатие	изгиб	сжатие
Добавка хлорида натрия					
ФГ	0,8	1.40	1.87	2.7	5.69
ФГ + 0,5% NaCl	0,8	2.04	2.58	1.84	2.98
ФГ + 1,0 % NaCl	0,8	1.71	2.54	1.87	2.3
ФГ	1,0	0.87	0.94	1.4	2.19
ФГ + 0,5 % NaCl	1,0	1.41	1.68	1.32	1.67
ФГ + 1,0 NaCl	1,0	1.42	1.73	1.14	1.48
Добавка сульфата натрия					
ФГ	0,8	14,0	18,7	27,0	56,9
ФГ + 0,5% Na ₂ SO ₄	0,8	18,0	23,3	25,7	46,2
ФГ + 1,0% Na ₂ SO ₄	0,8	16,9	20,0	21,1	36,6
ФГ	1,0	8,7	9,4	14,0	21,9
ФГ + 0,5% Na ₂ SO ₄	1,0	12,6	14,4	19,0	33,2
ФГ + 1,0% Na ₂ SO ₄	1,0	12,6	15,2	9,7	13,0
Добавка СДБ					
ФГ	0,80	14,0	18,7	27,0	56,9
ФГ + 0,1 % СДБ	0,70	22,5	34,7	37,4	80,6
ФГ + 0,3% СДБ	0,68	21,6	29,6	39,3	70,3
ФГ + 0,5% СДБ	0,60	20,3	32,0	34,7	67,0
ФГ	1,00	8,7	9,4	14,0	21,9
ФГ + 0,1% СДБ	0,72	21,8	32,5	34,7	63,6
ФГ + 0,3% СДБ	0,70	20,2	32,9	37,7	66,6
ФГ + 0,5% СДБ	0,68	25,2	41,1	42,7	63,8

Кроме фосфогипса опробованы добавки Na Cl, Na₂SO₄ и сульфидно-дрожжевой бражки (СДБ). Добавка Na Cl вводилась в количестве 0,5% и 1,0% от массы фосфогипса. Приготовленные образцы твердели в естественных условиях и испытывались в возрасте 2 часа и 28 суток.

Установлено, что добавка Na Cl увеличивает прочность смеси в начальный период твердения. Аналогично влияние и Na₂SO₄ (табл. 2).

При водо-вяжущем отношении 0,8, предел прочности при сжатии и изгибе образцов, твердеющих в течение 2-х часов в естественных условиях, увеличился на 28-45 %, а при водо-вяжущем отношении 1,0 – на 60-80 %. В даль-

нейшем прочность не увеличивается. Более того, образцы с добавкой хлорида натрия в возрасте 28 суток естественного твердения имели прочность в 1,5-2 раза ниже, чем без добавок. Установлено, что изменение водовяжущего отношения с 1,0 до 0,8 и 0,6 увеличивает прочность образцов, соответственно, в 1,2 и 4 раза. Это свидетельствует о том, что при применении добавок прочность твердеющей смеси можно увеличить.

Сульфитно-дрожжевая бражка вводилась в количестве 0,1, 0,3 и 0,5% от массы смеси. При сохранении прежней подвижности водовяжущее отношение смеси снижается с 0,8 до 0,6 и с 1,0 до 0,68, а проч-

Таблица 3
**Зависимость прочности образцов
от температуры обработки**

Температура, °С	Удельная поверхность, см ² /г	Предел прочности при сжатии, МПа	
		7 суток	28 суток
100	3500-4000	0.07	0.08
400	3500-4000	0.15	0.16
500	3500-4000	0.16	0.21
600	3500-4000	0.20	0.24
700	3500-4000	0.22	0.72
800	3500-4000	0.19	0.40

Таблица 4
**Зависимость прочности образцов
от времени термообработки**

Температура, °С	Время, час	Удельная поверхность, см ² /г	Прочность при сжатии, МПа	
			7 суток	28 суток
700	2	3500-4000	0.18	0.92
700	4	3500-4000	0.22	0.93
700	6	3500-4000	0.25	0.96

ность увеличивается в 1,5 – 3 раза. Оптимальна добавка СДБ в количестве 0,1-0,3 % по массе. Прочность образцов при этом достигает 8.0 МПа, что достаточно для самых ответственных конструкций в горной практике.

При термообработке в течение 1,5 часов и температуре 180⁰С из фосфогипса возможно получение вяжущего материала с пределом прочности при сжатии в возрасте 28 суток 5.7 МПа при водо-вяжущем отношении 0,8. Предел прочности образцов из вяжущего с добавкой СДБ достигает 8 МПа. Термообработка исследуемого шлама Павлодарского алюминиевого завода осуществлялась при температуре 100, 400, 500, 600, 700 и 800⁰С на металлических поддонах при толщине слоя 3-5 см.

Образцы, полученные прессованием при давлении 15 МПа, и твердевшие в воздушно-влажных условиях в течение 7, 28, 56, 90, 180 и 365 суток, имеют предел прочности при сжатии от 0.8 до 5.5 МПа.

Поскольку шлам является грубодисперсным материалом (более 70% частиц крупнее 0,315 мм), его мололи в шаровой мельнице 3,5 часа до удельной поверхности порядка 4000 см²/г. При увеличении температуры обжига от 100 до 800⁰С, большую прочность на сжатие имеют образцы из шлама, обжигаемого при 700⁰С. При увеличении или уменьшении оптимальной температуры обжига прочность образцов снижается. Образцы размерами 40x40x160 мм готовили при водо-вяжущем отношении 0,4 с твердением в течение 7 и 28 суток в естественных условиях (табл. 3).

Для установления оптимального времени обжига шлам подвергали термообработке при температуре 700⁰С в течение 2, 4 и 6 часов (табл.4).

Большая прочность получена при температуре 700⁰ С в течение 2 часов. Для улучшения вяжущих свойств шлама исследовали добавки: хлориды натрия и кальция, фосфогипс и известь. Хлорид натрия вводили в коли-

Таблица 5

Влияние добавок на прочность твердеющей смеси

Состав вяжущего	Тонкость помола, см ² /г	Отношение	Предел прочности, МПа			
			7 суток		28 суток	
			изгиб	сжатие	изгиб	сжатие
<i>Добавка извести</i>						
Шлам	3700	0,4	1,3	2,2	5,9	7,2
Шлам + 1% извести	3700	0,4	4,0	4,4	6,8	7,7
Шлам + 3% извести	3700	0,4	5,5	9,4	14,1	13,6
Шлам + 5% извести	3700	0,4	24,5	50,4	35,3	88,9
Шлам + 10% извести	3700	0,4	31,2	70,6	45,3	116,1
Шлам + 15% извести	3700	0,4	26,9	65,6	36,	107,6
<i>Добавка полугидрата фосфогипса</i>						
Шлам	3700	0,4	1,3	2,2	5,9	7,2
Шлам +1% ФГ	3700	0,4	7,2	16,5	13,2	18,7
Шлам + 3% ФГ	3700	0,4	13,5	27,1	20,9	47,8
Шлам + 5% ФГ	3700	0,4	12,1	35,6	18,0	63,1
Шлам +10% ФГ	3700	0,4	10,8	39,6	22,1	74,0
Шлам + 15% ФГ	3700	0,4	12,5	49,0	20,9	93,0
Шлам + 1% ФГ	3700	0,400	7,2	16,5	13,2	18,7
Шлам + 3% ФГ	3700	0,425	10,8	19,4	10,8	24,8
Шлам + 5% ФГ	3700	0,432	12,7	26,7	11,3	43,6
Шлам + 10% ФГ	3700	0,447	7,2	21,8	8,3	42,6
Шлам + 15% ФГ	3700	0,450	7,8	18,4	11,4	48,8
Шлам + 25% ФГ	3700	0,472	8,6	25,6	13,3	52,4
Шлам + 50% ФГ	3700	0,537	10,0	20,4	15,5	42,3
<i>Добавка полугидрата фосфогипса и извести</i>						
Шлам + 15% ФГ	3700	0,45	7,8	18,4	11,4	48,8
Шлам + 15% ФГ + 1% извести	3700	0,45	20,1	82,5	44,1	138,5
Шлам + 15% ФГ + 3% извести	3700	0,45	12,6	52,6	36,4	101,3

честве от 0,5 до 2,5% от массы шлама. При твердении в естественных условиях образцы в возрасте 7 и 28 суток не набрали прочности. При добавке хлорида кальция CaCl₂ в количестве 0,5 и 1,0% по массе прочность образцов в возрасте 7 суток увеличилась: 0,40 и 0,44 МПа при добавке 0,5% хлорида кальция; и 0,23 и 0,25 МПа – при добавке 1,0%. При увеличении сроков твердения образцов до 28 суток прочность не изменилась.

Известь вводилась в обожженный при температуре 700⁰С в течение 2-х

часов и измельченный до удельной поверхности 3700 см²/г шлак при затворении водой в количестве - от 1 до 15% по массе. Образцы изготавливали при водо-вяжущем отношении 0,4. Образцы твердели в естественных условиях и испытывались в возрасте 7 и 28 суток.

Результаты исследований сведены в табл. 5.

Добавка извести значительно улучшает вяжущие свойства шлама. Добавка извести в количестве от 1 до 10% по массе увеличивает предел

Таблица 6
Вязущие эквиваленты добавок

Вязущие компоненты				Прочность, МПа, сутки			Вязущие эквиваленты
цемент	фосфогипс	шлам	доломит	7	30	90	
200	-	-	-	2,09	2.62	3.24	1
-	290	-	-	1.90	2.32	2.67	0.88
-	-	320	-	1.58	1.71	2.20	0.65
-	-	-	240	1.69	1.99	2.74	0.75

прочности образцов при сжатии и изгибе, соответственно, с 0.72 и 0.59 МПа до 11.61 и 4.53 МПа. При добавке извести в шлам более 10% прочность уменьшается.

Наиболее перспективно изготовление смесей на базе дешевых вяжущих из доломитов. Условиями образования гипса являются наличие серной кислоты в растворе или в воде с рН до 6 и необходимость отвода воды и углекислого газа. Для создания закладки достаточно превратить в гипс 20-30 % доломита.

Возможность замены цемента доломитом моделировалась на плоском стенде длиной 2 м, шириной 0,5 м, высотой 2,5 м. Масштаб моделирования 1:200. Породы имитируются песчано-цементной смесью однородного весового состава в соотношении 15:1 при водоцементном отношении 1,7 и расходе компонентов: песок-170 кг, цемент марки 400-12 кг, вода-20 л на одну порцию, имитирующую 1 м³ породы.

Для образования твердеющей закладки использованы материалы, уложенные двумя слоями поочередно. Верхний слой засыпан отходами доломита. В нижнем слое засыпан инертный к серной кислоте измельченный алевролит с добавкой обожженной извести.

Сухая закладочная смесь была расположена двумя слоями, симметричными относительно вертикальной оси камеры и наклоненными в сторону междукламерных целиков. Слои об-

рабатывали раствором серной кислоты. В результате химической реакции образуется гипс.

Для приготовления смеси использованы компоненты: тонкая и крупная фракция хвостов обогащения Мизурской фабрики, песчано-гравийная смесь, цемент и доломит. Твердеющая закладка набирает прочность 1,5-2,5 МПа за 2 недели, а объем ее увеличивается до 30 %.

Для ранжирования материалов по вяжущей способности проведены исследования, в ходе которых при сохранении прочих условий постоянными, изменяли количество добавок для получения одинаковой прочности смеси.

В качестве базы для сравнения принят состав смеси, (кг /м³): цемент М400-200, песок из поймы р. Терек - 600 кг, щебень из хвостов - 1300, вода - 200. Водоцементное отношение - 0,6. Пластичный бетон уложен в формы размерами 10X10X10 см. Кубики испытаны в 7-и дневном, месячном и трехмесячном возрасте. Нами предложено определять вяжущий эквивалент из соотношения прочностей альтернативных вяжущих и базового цемента (табл.6).

Исследованные отходы производства по вяжущим свойствам составляют ряд: цемент, фосфогипс, доломит, белитовый шлам.

Количество вяжущих для приготовления твердеющих смесей из отходов производств, эквивалентных по свойствам стандартному вяжущему-

цементу или другому вяжущему с известными свойствами:

$$V_a = V_c \cdot \mathcal{E}_v,$$

где V_a - количество альтернативных вяжущих, вес. ед.; V_c - количество стандартных вяжущих, вес. ед.; \mathcal{E}_v - коэффициент эквивалентности вяжущего вещества.

Активность материалов адекватно повышается при обработке их в аппаратах- активаторах. В процессе интенсивной ударной обработки минерального сырья в частицах накапливается энергия деформации, которая реализуется в процессе измельчения материала и в последующих Технологических процессах. Влияние механической активации материала после прекращения механической обработки не остается постоянным, а убывает во времени по экспоненте, что объясняют релаксационными свойствами материала.

Эффект механической активации материала проявляется в дезинтеграторе или в мельнице ударно-отражательного действия при скорости от 70 до 150 м/с и при времени обработки от 50 до 500 с.

Дезинтеграторы применяют для улучшения качества веществ, в том числе малоактивного сырья и отходов производства. Свойства материалов изменяются в процессе их разрушения по поверхностям спайности под действием ударов и измельчения по границе разделов фаз. Сепарирование фаз из отработанных в дезинтеграторах веществ упрощается, а качество продукции изменяются. В связи с недостаточной стойкостью рабочих органов пока активировать материалы малой и средней крепости.

В традиционных мельницах возможности измельчения ограничены условием, согласно которому центробежная

сила в барабане мельницы не должна превышать силу тяжести, иначе процесс прекращается. Поэтому энергетического воздействия высоких порядков в мельнице создать невозможно.

В дезинтеграторах, использующих силы инерции при высоких скоростях вращения и быстро следующих друг за другом ударами при меньших затратах энергии достигается более высокий уровень активации.

При скорости удара более 250 м/с вещество приобретает новые технологические свойства. Материал измельчается и активируется лопатками, закрепленными на роторах, посаженных на валы двух электродвигателей. Роторы вращаются с суммарной линейной встречной скоростью до 450 м/с.

Критерием для оценки возможностей дезинтегратора служит выход фракций - 0,08 мм. Выход 40 - 60 % такой фракции в дезинтеграторе обеспечивается при размоле с суммарной встречной скоростью обработки уже около 100 м/с.

Применявшаяся в Северном Казахстане на месторождении «Шокпак» в течение 10 лет промышленная установка ДУ-65 позволяла менять режим обработки материала, была укомплектована универсальными ступицами, дающими возможность менять роторы с 4- на 3-рядные, а также заменять двигатели мощностью 200 кВт на 250 кВт. Материал активировали роторами с защитным слоем и само-футерующимися роторами.

Дезинтегратор обеспечивал выход активного класса до 55 % и в комбинации с вибро- мельницей позволял увеличить его выход до 70 %, что позволяло активированному вяжущему конкурировать с цементом.

Дезинтегратор был изготовлен в мастерских предприятия. Установка располагалась в отдельном здании рядом с закладочным комплексом в

трех уровнях с площадью основания 5-7 м. Применение дезинтеграторов перспективно в условиях дефицита промышленных вяжущих, осложненных трудностью их доставки, например, ОАО «Норильский никель».

В состав твердеющей смеси, приготавливаемой на закладочных комплексах комбината, входят ангидрит, шлак и цемент. Ангидритовые фракции после дробления в молотковой дробилке до крупности (-30+0) подаются в мельницу, где измельчаются до крупности -0.08 мм с проходом сквозь сито в количестве около 25-30%, поэтому используются преимущественно в качестве инертного заполнителя. Гранулированные шлаки подаются непосредственно в мельницу и служат в большей мере инертными заполнителями. Цемент с частичной потерей качества после хранения подается в мельницу без подготовки.

Общим недостатком применяемой на комбинате технологии является использование компонентов твердеющей смеси без повышения качества предварительной активацией, а также не использование вторичных ресурсов.

Ангидрит является цементным сырьем и замешает цемент при реализации его вяжущих способностей. Условия для этого создаются двумя независимыми процессами: раскрытием рабочих поверхностей до 50 % крупности – 0.074 мм и ослаблением молекулярных связей вещества, про-

текающими в дезинтеграторе, который помещается между мельницей и смесителем и работает в сухом или в мокром режиме.

В твердеющих смесях не используются хвосты обогащения, если они содержат металлы и серу. При подаче в рабочий орган дезинтегратора реагентов одновременно с процессами активации извлекается до 50-70% ценных компонентов и серы с получением товарных продуктов.

Применение дезинтеграторов в условиях, аналогичных ОАО «Норильский Никель», может обеспечить:

- замену цемента ангидритом с уменьшением транспортных затрат;
 - уменьшение зависимости от конъюнктуры цен на цемент;
 - повышение транспортабельности смеси за счет измельчения компонентов;
 - получение металлов и серы из хвостов обогащения и металлургии;
 - утилизация хвостов обогащения с оздоровлением окружающей среды.
- Ожидаемые технико-экономические результаты:
- уменьшение затрат на приготовление твердеющих смесей на 20-30%;
 - уменьшение энергоемкости закладочных работ на 15-20%;
 - вовлечение в производство до 50% хвостов обогащения и металлургии;
 - увеличение выпуска металлов на 1-2%.

Коротко об авторах

Исмаилов Т.Т. – кандидат технических наук, доцент, Московский государственный горный университет, Moscow state mining university, Russia, ud@msmu.ru
Логачев А.В. – кандидат технических наук, доцент, Южно-Российский государственный технический университет, ngtu@novoch.ru
Голик В.И. – доктор технических наук, профессор, Северо-Кавказский горно-металлургический институт, v.i.golik@mail.ru
Лузин Б.С. – доктор экономических наук, Северо-Кавказский горно-металлургический институт, v.i.golik@mail.ru