

УДК 666.952+ 66.097.3–039.7

О.О. Шишкіна¹,
канд. техн. наук, доцент
ORCID: 0000-0003-3716-9347

О.О. Шишкін¹,
докт. техн. наук, професор
ORCID: 0000-0003-3331-1422

¹Криворізький національний університет, м. Кривий Ріг

ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ МЕТАЛУРГІЙНОЇ ТА ГІДРОТЕХНОЛОГІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ У ВИРОБНИЦТВІ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН

Сучасний стан розвитку будівельної науки зумовлює при будівництві унікальних будівель, споруд, а також зведенні складних будівельних конструкцій та їх ремонті, використання високоміцних в'язучих речовин та бетонів на їх основі. В даний час чітко визначилися два основні напрямки у використанні мінеральної сировини. Перший напрямок полягає у підвищенні ступеня використання природних ресурсів на існуючих та нових підприємствах. Другий у створенні безвідходних та маловідходних виробництв, пов'язаних із технологіями, спрямованими на максимальну утилізацію відходів. Так багатотоннажні відходи металургійних підприємств – доменні шлаки, знайшли широке застосування у першу чергу в промисловості будівельних матеріалів. Встановлений ефект взаємодії між силікатами натрію та сполуками заліза та отримане так зване шлакошламове в'язуче, що є сумішшю доменного гранульованого шлаку з відходами гірничо-збагачувальних комбінатів (залізовмісним мінеральним комплексом), зачнену водою. Ці два положення послужили основою для отримання нового виду в'язучого, так званого лужного шлакошламового, яке являє собою суміш доменного гранульованого шлаку з залізовмісним мінеральним комплексом. При цьому, як залізовмісний мінеральний комплекс використовуються відходи збагачення залізних руд. Вказана суміш, при змішуванні з водним розчином лужного компонента, у присутності гідрофобної поверхнево-активної речовини твердне з утворенням штучного каменю, який має міцність при стиску до 160 МПа. У модельному експерименті вивчено вплив складу композиту, що являє собою суміш відходів промислового виробництва: доменного гранульованого шлаку і відходів збагачення залізних руд, на міцність каменю, отриманого в результаті твердіння даного композиту при змішуванні його з водним розчином лужного компонента в присутності гідрофобної поверхнево-активної речовини.

Ключові слова: доменний шлак, відходи збагачення залізних руд, лужний компонент, гідрофобна поверхнево-активна речовина.

Вступ. В даний час чітко визначилися два основні напрямки у використанні мінеральної сировини. Перший напрямок полягає у підвищенні ступеня використання природних ресурсів на існуючих та нових підприємствах. Другий – у створенні безвідходних та маловідходних виробництв, пов'язаних із технологіями, спрямованими на максимальну утилізацію відходів.

Так багатотоннажні відходи металургійних підприємств – доменні шлаки, знайшли широке застосування у першу чергу в промисловості будівельних матеріалів. Однак слід підкреслити те що, що нині назріла найгостріша необхідність розвитку рудодобувних районів з обов'язковим урахуванням комплексної розробки корисних копалин з отриманням максимальних прибутків і створенням високорентабельних підприємств.

Означене пов'язано з тим, що основна маса сировини утворюється при видобутку руд. Так, із 5 млрд. т. попутних товарів та відходів виробництва на частку чорної металургії припадає близько 3,6 млрд. т. твердих відходів промислового виробництва. На залізорудних підприємствах вони перевищують 3 млрд. т. [1]. Відходи гірничодобувних підприємств умовно можна розділити на три основні групи: великотоннажні розкривні породи, породи, що вміщають дуже малу кількість заліза та відходи збагачення залізних руд [2].

Відходи збагачення залізних руд становлять 45...50% загального обсягу сирової руди, що переробляється, і в процесі вдосконалення технології збагачення відбуватиметься зміна їх зернового складу. Відходи збагачення по зерновому складу представляють тонкомолотий матеріал, що містить 70...75% зерен крупністю до 0,16 мм питомою поверхнею 30...40 м²/кг. Відходи поточного виробництва по зерновому складу всіх гірничозбагачувальних підприємств Криворізького залізорудного басейну приблизно однакові, що зумовлено однаковим технологічним процесом та серійністю обладнання, які використовуються на збагачувальних фабриках [3]. Тобто до 75% відходів придатні до використання при виготовленні в'язучих речовин без додаткової переробки.

Але відходи збагачення залізних руд до цього часу не знайшли широкого застосування, а для їх зберігання використовуються земельні ділянки, які видаляються з сільськогосподарського виробництва та витрачаються значні кошти на екологічне обслуговування шламосховищ.

Промисловість будівельних матеріалів, виробів та конструкцій є великою складовою економіки будь-якої країни. Будучи основною матеріальною базою для будівництва, вона суттєво впливає на темпи зростання в інших галузях економіки та соціальний стан суспільства в цілому.

Аналіз досліджень та публікацій. Як вже відзначалося, основні відходи металургійної промисловості – доменні шлаки, на цей час доволі досліджені та визначено галузь їх застосування – у першу чергу у промисловості будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, що не потребує додаткових аналізів [4, 5].

В той же час відходи збагачення, які були досліджені в достатньому об'ємі [1–3], не знайшли свого застосування через наявність певних недоліків.

Ще на початку двадцятого століття був відзначений ефект взаємодії між силікатами натрію і солями заліза [6], а трохи пізніше було отримано так зване шлакошламове в'язуче [7], що є сумішшю доменного гранульованого шлаку з відходами гірничо-збагачувальних комбінатів (що містять залізо) замішану з водою. Активність цього в'язучого значно перевищує активність доменного гранульованого шлаку, замішаного з водою.

Ці два положення послужили основою для отримання нового виду в'язучої речовини, так званого шлакошламового лужного в'язучого, яке являє собою суміш гранульованого доменного шлаку з залізвмісним мінеральним комплексом (відходами збагачення залізних руд), замішану з водним розчином лужного

компонента [7]. Даний вид в'язучого має міцність при стиску, що досягає 110 МПа.

В той же час, відомі результати досліджень застосування суперпластифікаторів у технології бетону [8,9], а також дані про те, що введення в бетонну суміш мінеральних добавок, наприклад, метакаоліну, мікрокремнезему або меленого вапняку [10] сумісно з суперпластифікатором призводить до меншої втрати рухливості бетонної суміші в часі, ніж без мінеральної добавки. Відомі дослідження в галузі флотажі [11] показують, що залізовмісні мінеральні комплекси найбільш ефективно зв'язують органічні поверхнево-активні речовини (ПАР). Зокрема відомий спосіб підвищення міцності пінобетону введенням у його склад комплексної добавки, що являє собою суміш мінерального залізовмісного комплексу і поліспирту [12]. В описаних випадках відбувається часткова адсорбція органічного компонента добавки на мінеральному, що знижує кількість адсорбованого пластифікатора на частинках в'язучого та новоутворень, що знижує ефект уповільнення гідратації в'язучого.

Результати достатньої кількості досліджень [13–15] показали ефективність застосування ПАР гідрофобного типу у надмалих концентраціях.

Наведені вище дані послужили основою наукової гіпотези, яка полягає в наступному: для управління процесами структуроутворення в'язучих систем необхідний синтез таких орґано–мінеральних речовин, які в залежності від будови неорґанічного носія та орґанічного компонента, ступеня модифікування сорбенту та міцності закріплення орґанічних речовин на поверхні твердої фази, будуть здатні модифікувати структуру продуктів гідратації в'язучих, сприяючи підвищенню швидкості гідратації та досягненню високої міцності затверділої системи.

Найбільш прийнятними є орґано–мінеральні системи, мінеральна частина яких містить сполуки заліза, а орґанічна представлена поверхнево–активними речовинами гідрофобного типу, застосованими у надмалих концентраціях.

Постановка завдання. Метою статті є визначення у модельному експерименті особливості впливу поверхнево–активних речовин гідрофобного типу, застосованих у надмалих концентраціях на міцність каменю затверділого в'язучого, яке представляє собою суміш доменного гранульованого шлаку та відходів збагачення залізних руд, при змішуванні її з водяним розчином лужної речовини.

Результати дослідження.

Експерименти проводились відповідно до стандартних методик. Контроль міцності зразків робили на універсальній машині УММ–100. Для виготовлення зразків використали доменні гранульовані шлаки ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» та відходи збагачення залізних руд Новокриворізького гірничо–збагачувального комплексу ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг». Як ПАР гідрофобного типу застосовували олеат натрію; як лужний компонент: силікат натрію, розчини їдконого натрію та карбонату натрію.

Результати експериментів, які наведені в табл. 1, показують, що найбільш прийнятним лужним компонентом для отримання високоміцних шлакошламових лужних бетонів (без пластифікаторів) є силікати натрію (розчинне скло).

Таблиця 1

Вплив виду лужного та залізного компонентів на міцність каменю затверділого в'язучого при стиску

Лужний компонент	Міцність каменю затверділого в'язучого при стиску, МПа, при вмісті залізного компонента, %						
	0	10	20	30	40	50	60
Оксид натрію	38	40	43	42	39	21	12
Карбонат натрію	31	35	42	40	38	25	9
Силікат натрію	63,4	68	72,6	72,4	72	64	50

* Примітка. Щільність водного розчину лужного компонента складала 1150 кг/м³.

Оптимальний вміст залізного мінерального комплексу завжди становить 20...30%. Однак, при застосуванні як лужного компонента силікатів натрію діапазон оптимального вмісту залізного компонента розширюється. В даному випадку межа його вмісту (що забезпечує максимальну міцність каменю затверділого в'язучого) становить 20...40% від в'язучого маси.

Результати дослідження впливу густини водного розчину силікатів натрію на міцність при стиску каменю затверділого шлакошламового лужного в'язучого, наведені в табл. 2, показали, що із збільшенням густини водного розчину силікатів натрію – міцність каменю затверділого в'язучого при стиску різко зростає.

Вплив на міцність каменю затверділого шлакошламового лужного в'язучого виду сполук заліза в залістому мінеральному комплексі, результати визначення якого наведені в табл. 3, показали, що найбільш оптимальним є співвідношення з'єднань заліза (оксид/карбонат) в залістому комплексі близьке до одиниці.

Таблиця. 2

Вплив густини водного розчину силікатів натрію на міцність каменю затверділого в'язучого

Щільність водного розчину силікатів натрію, кг/м ³	Вміст залізного компонента, %	Міцність каменю затверділого в'язучого при стиску, МПа у віці, діб			
		1	28	90	180
1150	0	12	52	52,4	56,3
1150	20	18	53	56,8	61,2
1150	40	16,5	50	55,1	58,9
1200	0	20	63,4	69,3	71,2
1200	20	22	72,6	77,4	79,3
1200	40	24	72	73,3	75,5
1320	0	24	68,4	71,1	74,6
1320	20	31	110,9	121,7	134,6
1320	40	35	104,5	117,5	129,4

Таблиця 3

Вплив складу залізного мінерального комплексу на міцність каміння затверділого в'язучого

Співвідношення сполук заліза в залістому компоненті оксид/карбонат	Міцність каміння затверділого в'язучого, МПа, при вмісті залістого компонента, %				
	0	5	10	20	30
0,52	52	58,9	65,8	68,2	70,5
1,03	52	68,3	71,5	75,2	76,6
1,51	52	67,3	69,8	70,2	70,9

В даному випадку в досліджуване в'язуче вводили олеат натрію – гідрофобну ПАР. В результаті було отримано шлакошламове лужне в'язуче, показники міцності якого наведені на рис. 1.

Отримане шлакошламове лужне в'язуче має досить високу міцність при стиску.

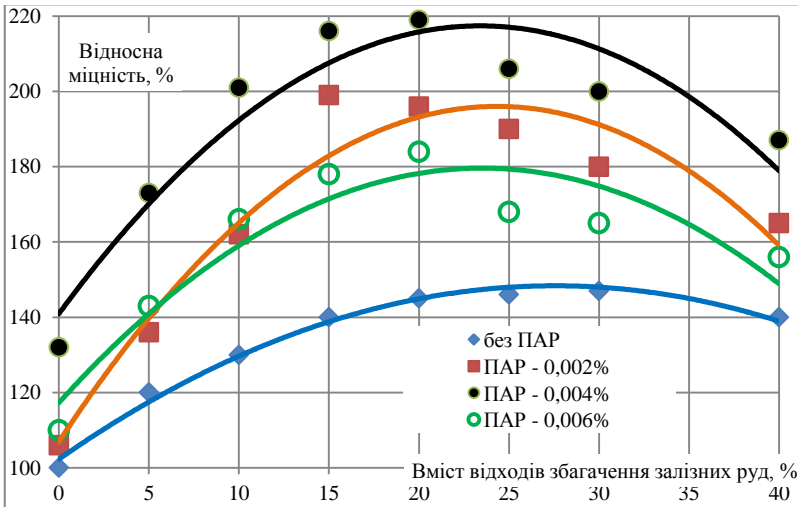


Рисунок 1 – Міцність каменю затверділого шлакошламового лужного в'язучого при стиску

Висновки

Проведені дослідження та аналіз їх результатів дозволяють зробити такі висновки. Встановлено, що введення гідрофобних ПАР в в'язуче, виготовлене на основі доменних гранульованих шлаків, відходів збагачення залізних руд та лужного компоненту, забезпечує значне підвищення міцності при стиску каменю затверділого в'язучого. Означене дозволяє збільшити обсяги використання відходів гірничо-рудної та металургійної промисловості як мінеральної сировини в виробництві в'язучих речовин. Подальші дослідження потребують вивчення інших властивостей даних в'язучих для визначення усієї області їх застосування.

Список літератури:

1. Большаков В.И., Бондаренко С.В. Отходы горно-обогатительных комбинатов и их использование в строительстве. Днепропетровск: 1999. 96 с.
2. Бондаренко С.В., Моисеенко В.В., Бондаренко Г.Н. Комплексное использование минерально-сырьевых ресурсов горно-обогатительных комбинатов Украины. *Вопросы химии и химической технологии*. 2003. Вып.5. С. 29–32.
3. Бондаренко С.В. Расширение области использования строительных материалов на отходах ГОК. Матеріали науково-технічної конференції "Перспективні напрямки розвитку науки і технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів." Дніпропетровськ: Видавництво УГХТУ, 2003. С.6.
4. Глуховский В. Д., Пахомов В. А. Шлакощелочные цементы и бетоны. Киев: Будивельник, 1978. 183 с.
5. Menendez G., Bonavetti V., Irassar E.F. Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag. *Cement Concrete Research*. 2003. Vol. 25. № 1. Pp. 61–67.
6. Охотин В.В., Кульвинская А.И. Стабилизация грунтов методом силикатирования. Стабилизация грунтов. 1938. С. 102–116.
7. Резниченко П.Т., Чехов А.П. Охрана окружающей среды и использование отходов промышленности. Днепропетровск: Проминь, 1973. 94 с.
8. Батудаева А.В., Кардумян Г.С., Каприелов С.С. Высокопрочные модифицированные бетоны из самовыравнивающихся смесей. *Бетон и железобетон*. 2005. № 4. С. 14–18.
9. Kim B., Jiang S., Jolicoeur C., Aytcin P.–C The adsorption behaviour of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste. *Cement Concrete Research*. 2000. Vol. 30. № 6. Pp. 887–893.
10. Torresan I., Magarotto R., Zeminian N. Interaction between Superplasticizers and Limestone Blended Cements – Rheological Study. *The Sixth CANMET/ACI International Conf. on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*. SP-195, 2000: Proceedings Nice (France), 2000. Pp. 229–247.
11. Годэн А.М. Флотация. М.: Госнаучлит по горному делу, 1959. 653 с.
12. Шишкина А. А. Свойства и технология пенобетона, модифицированного оксидами железа: дисс. на соиск. учен. степ. к.т.н., спец. 05.23.05. Кривой Рог, 2010. 178 с.
13. Бурлакова Е. Б. Эффект сверхмалых доз. *Вестник российской академии наук*, 1994, том 64, М 5, С. 425–431.
14. Shyshkina A. Research into effect of complex nanomodifiers on the strength of fine-grained concrete. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2018. 2/6 (92). 29 – 33.
15. Тевяшев А.Д., Шитиков Е.С. О возможности управления свойствами цементобетонов с помощью наномодификаторов. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2009. 4/7. 35 – 40.

References:

1. Bolshakov, V.I., Bondarenko, S.V. (1999). *Otkhodi gorno-obogatitelnikh kombinatov i ikh ispolzovanie v stroitelstve*. Dnepropetrovsk: 96 p.

2. Bondarenko, S.V., Moiseenko, V.V., Bondarenko, G.N. (2003). Kompleksnoe ispolzovanie mineralno–sirevikh resursov gorno–obogatitelnykh kombinatov Ukraini. *Voprosi khimii i khimicheskoi tekhnologii (nauchno–tekhnicheskii zhurnal)*, 5, 29–32.
3. Bondarenko, S.V. (2003). Rasshirenje oblasti ispolzovaniya stroitelnykh materialov na otkhodakh GOK. *Materiali naukovno–tekhnichnoi konferentsii "Perspektivni napryamki rozvitku nauki i tekhnologii tugoplavkikh nemetalevikh i silikatnykh materialiv."* Dnipropetrovsk: Vidavnistvo UGKhTU. 6.
4. Glukhovskii, V.D., Pakhomov, V.A. (1978). *Shlakoshchelochnie tsementi i betoni*. Kiev: Budivelnik. 183 p.
5. Menendez, G., Bonavetti, V., Irassar, E.F. (2003). Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast–furnace slag. *Cement Concrete Research*, Vol. 25, No 1, 61–67.
6. Okhotin, V.V., Kulvinskaya, A.I. (1938). *Stabilizatsiya gruntov metodom silikatirovaniya. Stabilizatsiya gruntov*. M.: Izd–vo Gushosdor. 102–116.
7. Reznichenko, P.T., Chekhov, A.P. (1973). *Okhrana okruzhayushchei sredi i ispolzovanie otkhodov promishlennosti*. Dnepropetrovsk: Promin. 94 p.
8. Batudaeva, A.V., Kardumyan, G.S., Kaprielov, S.S. (2005). Visokoprochnie modifitsirovannye betoni iz samoviravnivayushchikhsya smesei. *Beton i zhelezobeton*, 4, 14–18.
9. Kim, B., Jiang, S., Jolicoeur, C., Aytcin, P.–C. (2000). The adsorption behaviour of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste. *Cement Concrete Research*, Vol. 30, № 6, 887–893.
10. Torresan, I., Magarotto, R., Zeminian, N. (2000). Interaction between Superplasticizers and Limestone Blended Cements – Rheological Study. *The Sixth CANMET/ACI International Conf. on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*. SP–195: Proceedings Nice (France). 229–247.
11. Goden, A.M. (1959). *Flotatsiya*. M.: Gosnauchlit po gornomu delu. 653p.
12. Shishkina, A.A. (2010). *Svoistva i tekhnologiya penobetona, modifitsirovannogo oksidami zheleza*: Ph.D. Thesis. 05.23.05. Kryviy Rih. 178 p.
13. Burlakova, Ye.B. (1994). Effekt sverkhmalikh doz. *Vestnik rossiiskoi akademii nauk*, 64, 5, 425 – 431
14. Shyshkina, A. (2018). Research into effect of complex nanomodifiers on the strength of fine–grained concrete. *Eastern–European Journal of Enterprise Technologies*, 2/6 (92), 29 – 33.
15. Tevyashev, A.D., Shitikov, Ye.S. (2009). O vozmozhnosti upravleniya svoistvami tsementobetonov s pomoshchyu nanomodifikatorov. *Eastern–European Journal of Enterprise Technologies*, 4/7, 35 – 40.

O.O. Shyshkin, O.O. Shyshkina

Use of waste of metallurgical and hydrogen industry in the production of binding substances

The current state of construction science development dictates the use of high–strength binders and concrete based on them during the construction of unique buildings and structures, as well as the construction of complex constructions and their repair. Currently, two main directions in the use of mineral raw materials have been clearly defined. The first direction consists in increasing the degree of use of natural resources at existing and new enterprises. The second is in the creation of zero–waste and low–waste productions associated with technologies aimed at maximum utilization

of waste. Thus, multi-tonnage waste of metallurgical enterprises – domain slag – found wide application, first of all, in the building materials industry.

The effect of the interaction between sodium silicates and iron compounds and the resulting so-called slag binder, which is a mixture of granulated blast furnace slag with waste from mining and beneficiation plants (iron-containing mineral complex), closed with water, was established. These two provisions served as the basis for obtaining a new type of binder, the so-called alkaline slag slurry, which is a mixture of granulated blast furnace slag with an iron-containing mineral complex. At the same time, iron ore beneficiation waste is used as an iron-containing mineral complex. The specified mixture, when mixed with an aqueous solution of an alkaline component, in the presence of a hydrophobic surface-active substance hardens with the formation of an artificial stone, which has a compressive strength of up to 160 MPa. In a model experiment, the influence of the composition of the composite, which is a mixture of industrial production waste: granulated blast furnace slag and iron ore beneficiation waste, on the strength of the stone obtained as a result of the hardening of this composite when mixing it with an aqueous solution of an alkaline component in the presence of a hydrophobic surfactant was studied.

Key words: *granulated blast furnace slag, iron ore beneficiation waste, alkaline component, hydrophobic surfactant.*

Посилання на статтю

АРА: Shyshkin, O.O., & Shyshkina, O.O. (2022). Use of waste of metallurgical and hydrogen industry in the production of binding substances. *Shliakhy pidvyshchennia efektyvnosti budivnytstva v umovakh formuvannia rynkovykh vidnosyn*, 50 (1), 43–50.

ДСТУ: Шишкіна О.О., Шишкін О.О. Використання відходів металургійної та гідрничодобувної промисловості у виробництві в'язучих речовин. *Шляхи підвищення ефективності будівництва в умовах формування ринкових відносин*. 2022. № 50 (1). С. 43–50.