

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ВЯЖУЩИХ В ГОРНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

В.И. ГОЛИК, доктор техн. наук, профессор, ФГБУН «Центр геофизических исследований» Владикавказского научного центра РАН и правительства Республики Северная Осетия-Алания, Ю.И. РАЗОРЁНОВ, доктор техн. наук, профессор, ректор Северо-Кавказского государственного технологического университета, О.Н. ПОЛУХИН, доктор полит. наук, профессор, ректор Белгородского государственного университета

При обработке месторождений полезных ископаемых подземным способом неотъемлемой частью технологии стала твердеющая закладка. Для приготовления твердеющей закладки используют портландцемент, шлакопортландцемент, известь, гипс, ангидрит, молотые гранулированные шлаки, в качестве заполнителя – песчано-гравийную смесь. В качестве вяжущего применяют дефицитный дорогостоящий портландцемент или сложное вяжущее на основе портландцемента. Для его замены предлагается технология получения вяжущего из фосфогипса. В статье дается анализ данной технологии.

Портландцемент является дефицитным и дорогостоящим материалом, поэтому ищутся различные местные вяжущие. В качестве сырья для производства местных вяжущих применяются доменные гранулированные шлаки, топливные шлаки и золы, белые и нефелиновые шламы.

Промышленные предприятия направляют в отвалы отходы производства (золы и шлаки тепловых электростанций, хвосты обогащения руд, вскрышные породы, некондиционные руды и т.п.), которые по химико-минералогическому составу близки сырью, используемому для приготовления закладки [2].

Особое место среди этих материалов занимает образующийся при производстве экстракционной фосфорной кислоты из апатитов фосфогипс. Он на 90-95% состоит из двухводного гипса и является вяжущим для твердеющей закладки.

Работы по использованию фосфогипса для изготовления вяжущих затрудняются наличием в нем примесей фосфора и фтора, препятствующих гидратации вяжущего из него и требующих отмычки этих примесей, что усложняет технологию и удорожает стоимость.

Аналогичное положение и в алюминиевой промышленности, отходами производства которой являются белые, нефелиновые и бокситовые шламы. Основным компонентом шламов является белит, содержание которого в нефелиновых и белых шламах достигает 85%, в бокситах – 55%. Белит способен к твердению при затворении водой. Однако твердение в обычных условиях не происходит – требуется или высокое давление, или автоклавная обработка, или предварительная термообработка шламов.

Фосфогипс. Известны два принципиально различающихся метода получения полуводных гипсовых вяжущих из фосфогипса. По первому способу термообработка фос-

фогипса производится при повышенном давлении (способ фирмы «Джиулини»). Полугидрат сульфата кальция образуется при этом в виде α -модификации и характеризуется высокими прочностными свойствами (марки до 400). По второму способу дегидратация происходит при атмосферном давлении. В этом случае получается вяжущее низкой прочности (марки 100) β -модификации (ВНИИСтром).

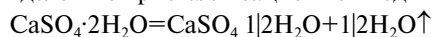
Общим для обоих способов является необходимость отмычки или нейтрализации исходного фосфогипса от примесей фосфора и фтора.

Задачей является поиск таких технологических параметров переработки фосфогипса, при которых активность получаемого из него вяжущего в возрасте 28 суток составит 2,5 МПа.

Наиболее рациональный способ получения β -модификации полугидрата сульфата кальция – термообработка предварительно нейтрализованного в твердой или жидкой фазе фосфогипса при температуре около 200°C. Процессу дегидратации предшествует сушка нейтрализованного фосфогипса до влажности не более 10%.

Нами исследована технология получения вяжущего из фосфогипса без его предварительной сушки.

Термообработку проб фосфогипса проводили в лабораторной муфельной печи в поддонах из нержавеющей стали. При большом содержании в фосфогипсе связанной воды верхние слои материала быстро высыхают, образуя корку, препятствующую дегидратации остального материала. Поэтому перед термообработкой фосфогипс подсушивали при температуре до 55°C до влажности 12%. Термообработку подсушенного фосфогипса проводили при температуре 160-200°C в течение 3 часов. Термообработка двухводного гипса в тепловых установках при атмосферном давлении приводит к выделению кристаллизационной воды в виде пара:



Оптимальными параметрами получения вяжущего полугидрата β -модификации на основе фосфогипса являются: температура дегидратации – 170-180°C, время дегидратации – 1,5-2 часа.

Вяжущее из фосфогипса готовили на установке, представляющей собой вертикально установленный на опоры цилиндр из нержавеющей стали, в котором смонтирован шнек. Нагрев цилиндра осуществляется с помощью электронагревателей на наружной поверхности цилиндра. Цилиндр со шнеком помещен в металлический кожух. Шнек приводится в движение от электродвигателя через червячный редуктор и ременную передачу.

Вязущее готовили из подсушенного до влажности 8-10% фосфогипса. Установлены оптимальные параметры дегидратации фосфогипса: температура 180°C и время термообработки 1,5 часа.

Вязущее из фосфогипса имело удельную поверхность 5850 см²/г и содержание гидратной воды 5,84%. Изменение удельной поверхности от начальной, равной 3285 см²/г для двухводного фосфогипса, до величины 5850 см²/г для полугидрата фосфогипса β-модификации объясняется тем, что в процессе термообработки при переходе двухводного фосфогипса в полуводный образуются новые кристаллы.

Образцы размерами 40x40x160 мм готовили при водовязущем отношении 0,8 и 1,0 с твердением в естественных условиях.

Для улучшения свойств вязущего его мололи в шаровой мельнице в течение 10-12 минут. Удельная поверхность составила 6300 см²/г. Прочность увеличилась в 1,5-2 раза по сравнению с немолотым полугидратом фосфогипса: в возрасте 28 сут. предел прочности при сжатии на домолотом вязущем при водовязущем отношении 0,8 составил 68 кгс/см² против 34 кгс/см² на немолотом, а при водовязущем 1,0 составил 42 кгс/см² на домолотом против 29 кгс/см² на немолотом (табл. 1).

Таблица 1. Свойства вязущего из фосфогипса при водовязущем отношении 0,8

Показатели	Единица измерения	Свойства вязущего	
		немолотого	молотого
Сроки схватывания: - начало - конец	мин.	5 8	5 8
Предел прочности при изгибе в возрасте: - 3 часа - 3 суток - 28 суток	МПа	1,34 1,43 1,98	2,10 2,10 4,54
Предел прочности при сжатии в возрасте: - 3 часа - 3 суток - 28 суток	МПа	1,72 1,96 3,40	2,88 3,28 6,80

Таблица 2. Свойства вязущего из фосфогипса при водовязущем отношении 1,0

Показатели	Единица измерения	Свойства вязущего	
		немолотого	молотого
Сроки схватывания: - начало - конец	мин.	5 14	5 14
Предел прочности при изгибе в возрасте: - 3 часа - 3 суток - 28 суток	МПа	1,18 1,27 2,15	1,72 1,82 2,70
Предел прочности при сжатии в возрасте: - 3 часа - 3 суток - 28 суток	МПа	1,22 1,26 2,88	2,06 2,22 4,20

Прочностные характеристики вязущего из фосфогипса позволяют использовать его в качестве вязущего материала для изготовления твердеющих смесей.

Свойства вязущих из фосфогипса улучшают введением в их состав добавок NaCl, MgSO₄, Na₂SiF₆, Fe(NO₃)₃, Ca(NO₃)₂, Al(NO₃)₃ и т.д.

Нами были апробированы химические добавки NaCl, Na₂SO₄, СДБ.

Добавка NaCl вводилась в количестве 0,5 и 1,0% от массы фосфогипса с водой затворения. Образцы твердели в естественных условиях и испытывались в возрасте 2 часа и 28 сут. (табл. 3).

Таблица 3. Влияние хлорида натрия на вязущие свойства полугидрата фосфогипса

Состав вязущего	Водовязущее отношение	Предел прочности, кгс/см ²			
		2 часа		28 суток	
		изгиб	сжатие	изгиб	сжатие
ФГ	0,6	26,8	48,1	-	-
ФГ	0,8	14,0	18,7	27,0	56,9
ФГ+0,5% NaCl	0,8	20,4	25,8	18,4	29,8
ФГ+1% NaCl	0,8	17,1	25,4	18,7	23,0
ФГ	1,0	8,7	9,4	14,0	21,9
ФГ+0,5% NaCl	1,0	14,1	16,8	13,2	16,7
ФГ+1% NaCl	1,0	14,2	17,3	11,4	14,8

Добавка хлорида натрия увеличивает прочностные характеристики образцов в начальный период твердения. Так, при водовязущем отношении 0,8 предел прочности при сжатии и изгибе образцов, твердеющих в течение 2 часов в естественных условиях, увеличился на 28-45%, а при водовязущем отношении 1,0 – на 60-80%.

В дальнейшем прочность со временем не увеличивается, а образцы из полугидрата фосфогипса с добавкой хлорида натрия в возрасте 28 сут. естественного твердения имели предел прочности при сжатии в 1,5-2 раза ниже, чем образцы без добавок.

Добавка сульфата натрия Na₂SO₄ оказывает такое же влияние, что и добавка хлорида натрия. Результаты испытаний полугидрата фосфогипса β-модификации с добавкой сульфата натрия в количестве 0,5 и 1,0% показали, что изменение водовязущего отношения с 1,0 до 0,8 и 0,6 приводит

Таблица 4. Влияние пластифицирующей добавки на вязущие свойства фосфогипса

Состав вязущего	Водовязущее отношение	Предел прочности, МПа			
		2 часа		28 суток	
		изгиб	сжатие	изгиб	сжатие
ФГ	0,80	1,40	1,87	2,70	5,69
ФГ+0,1% СДБ	0,70	2,25	3,47	3,74	8,06
ФГ+0,3% СДБ	0,68	2,16	2,96	3,93	7,03
ФГ+0,5% СДБ	0,60	2,03	3,20	3,47	6,70
ФГ	1,00	0,87	0,94	1,40	2,19
ФГ+0,1% СДБ	0,72	2,18	3,25	3,47	6,36
ФГ+0,3% СДБ	0,70	2,02	3,29	3,77	6,66
ФГ+0,5% СДБ	0,68	2,52	4,11	4,27	6,38
ФГ+1,0% NaCl+0,5% СДБ	0,60	2,20	3,62	4,42	8,79

Таблица 5. Зависимость прочности шламовых образцов от температуры обработки

Температура, °С	Удельная поверхность, см ² /г	Предел прочности при сжатии, МПа	
		7 сут.	28 сут.
100	3500-4000	0,08	0,09
400	3500-4000	0,15	0,16
500	3500-4000	0,17	0,21
600	3500-4000	0,20	0,24
700	3500-4000	0,22	0,72
800	3500-4000	0,19	0,40

к увеличению предела прочности образцов при сжатии в возрасте 2 часов, соответственно, в 1,2 и 4 раза.

Прочностные показатели можно увеличить за счет применения добавок, снижающих водопотребность смеси, например сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ) в количестве 0,1, 0,3 и 0,5% от массы вяжущего. С введением химической добавки-пластификатора СДБ при сохранении исходной подвижности водовяжущее отношение смеси снижается в зависимости от количества добавки с 0,8 до 0,6 и с 1,0 до 0,68, а прочность увеличивается в 1,5-3 раза.

Оптимальными являются 0,1-0,3% по массе добавки. Прочность достигает в зависимости от исходного водовяжущего отношения 67-80 кгс/см², т.е. она меньше, чем у образцов на вяжущем без добавки (табл. 4).

Введение комплексной добавки СДБ+NaCl в количестве 1 и 0,5% по массе увеличивает прочность образцов при сжатии и изгибе до 8,8 МПа.

Бокситовый шлак содержит в себе до 55% белита, что позволяет рассматривать бокситовые шламы как исходное сырье для получения вяжущих.

Получение цемента на основе бокситовых шламов по сложности не уступает производству обычного портландцемента. При использовании шлама естественного гранулометрического образца, полученные прессованием при давлении 150 кгс/см² и твердевшие в воздушно-влажных условиях в течение от 7 до 365 суток, имели прочность при сжатии от 1 до 6 МПа.

При обычных условиях формования образцов и твердении в воздушно-влажных условиях прочность их мала, что объясняется наличием в бокситовом шламе частично гидратированного белита и карбоната кальция вторичного происхождения, снижающих вяжущие свойства шлама, поэтому его сушат.

Термообработка шлама Павлодарского алюминиевого завода осуществлялась при температурах 100, 400, 500, 600, 700 и 800°С. Шлам насыпали слоем 3-5 см на поддоны из нержавеющей стали. Шлам является грубодисперсным материалом (крупнее 0,315 мм более 70% по массе); обожженный шлак мололи в шаровой мельнице до удельной поверхности 3500-4000 см²/г в течение 3-3,5 час.

Балочки 40x40x160 мм готовились при постоянном водовяжущем отношении 0,4. При термообработке в течение 4 часов и одинаковой степени помола прочность образцов зависела от температуры (табл. 5).

При увеличении температуры обжига со 100 до 800°С лучшие показатели по прочности соответствуют температуре 700°С.

**БЕЛЫЙ
ЦЕМЕНТ**

ВСЕГДА В НАЛИЧИИ!
ТОЛЬКО ПРЯМЫЕ ПОСТАВКИ!
Египет, Турция

(863) 308-20-00
www.roshimprom.ru

Для установления оптимального времени обжига бокситовый шлак обрабатывали при температуре 700°С в течение 2, 4 и 6 часов (табл. 6).

Таблица 6. Зависимость прочности шламовых образцов от времени обработки

Температура, °С	Продолжительность обработки, час.	Удельная поверхность, см ² /г	Прочность при сжатии, МПа	
			7 сут.	28 сут.
700	2	3500-4000	0,18	0,92
700	4	3500-4000	0,22	0,72
700	6	3500-4000	0,21	-

Большой прочностью при сжатии обладает вяжущее после обжига шлама при температуре 700°С в течение 2 часов.

Вяжущее из Павлодарского шлама имеет объемную насыпную массу 1005 кг/см³, в уплотненном состоянии – 1335 кг/см³. Плотность вяжущего – 3,14 г/см³.

Свойства вяжущего определяли на образцах из обожженного 2 часа при 700°С шлама при водовяжущем отношении, равном 0,4, обеспечивающем растекание конуса не менее 120 мм (табл. 7).

Наибольшей прочностью обладают образцы, твердевшие в естественных условиях (t=20°С, W=60%). Значительно меньшие показатели прочности у образцов, твердевших в камере нормального хранения (t=20°С, W=90%). Образцы в воде не затвердели.

Предел прочности образцов с вяжущим из бокситового шлама, твердевших в естественных условиях в течение 28 сут., составил 0,92 МПа.

Вяжущие свойства шламов увеличиваются с введением в их состав специальных добавок. Это хлориды натрия и кальция, полугидрат фосфогипса β-модификации, строительная известь.

Добавка хлорида натрия, вводившаяся в количестве от 0,5 до 2,5% от массы шлама, при твердении образцов в естественных условиях в возрасте 7 и 28 сут. не обеспечивает прочности образцов.

Добавка хлорида кальция в количестве 0,5 и 1,0% по массе увеличила прочность образцов в возрасте 7 сут. естественного твердения. Предел прочности при изгибе и сжатии, соответственно, составил: 0,40 кгс/см² и 0,44 МПа при добавке 0,5% хлорида кальция; 0,23 кгс/см² и 0,25 кгс/см² – при добавке 1,0% по массе. Добавка хлоридов натрия и кальция не оказывает существенного положительного влияния на прочность вяжущего.

Для улучшения вяжущих свойств шлама использовали минеральные добавки: полугидрат фосфогипса β-модификации, известь и комбинацию фосфогипса и извести.

Известь вводили в обожженный при температуре 700°С в течение 2 часов и измельченный до удельной поверхности

Таблица 7. Свойства вяжущего в зависимости от условий твердения

Показатели	Единица измерения	Условия твердения		
		естественные	камера нормального твердения	в воде
Сроки схватывания: - начало - конец	час.	0,25 0,55	-	-
Растекание конуса	мм	120	120	120
Предел прочности при изгибе в возрасте: - 7 суток - 28 суток	кгс/см ²	0,13 0,59	0,08 0,36	нет нет
Предел прочности при сжатии в возрасте: - 7 суток - 28 суток	кгс/см ²	0,18 0,72	0,12 0,40	нет нет

3700 см²/г шлам при затворении водой. Количество добавки варьировалось от 1 до 15% по массе. Образцы изготавливались при водовязущем отношении 0,4.

Добавка в шлам от 1 до 10% по массе извести увеличивает предел прочности образцов при сжатии и изгибе, соответственно, с 0,72 и 0,59 МПа до 11,61 и 4,53 МПа.

Добавка полугидрата фосфогипса в количестве до 15% по массе при одинаковом водовязущем отношении увеличивает прочность образцов при сжатии до 0,93 МПа и изгибе до 1,22 МПа.

Вместе с тем снижается подвижность смеси, и при введении более 15% добавки смесь становится малоподвижной. Поэтому были проведены работы по оценке влияния добавки полугидрата фосфогипса в количестве от 1 до 50% на образцах с переменным водовязущим отношением. Наибольшая прочность 5 МПа достигается при водовязущем отношении, равном 0,45, и добавке полугидрата фосфогипса в количестве 15%.

В составе комплексной известково-фосфогипсовой добавки количество полугидрата фосфогипса β-модификации принималось постоянным – 15% по массе. Известь вводилась в количестве 1, 3, 5%. Наибольшее повышение прочности достигнуто при введении в обожженный шлам полугидрата фосфогипса в количестве 15% и извести – 1% по массе. При введении комплексной добавки прочность значительно выше, чем у образцов с добавками только извести или фосфогипса в том же количестве.

На основе шлама, обожженного при температуре 700°С и измельченного до тонкости помола 3500-4000 см²/г, и до-

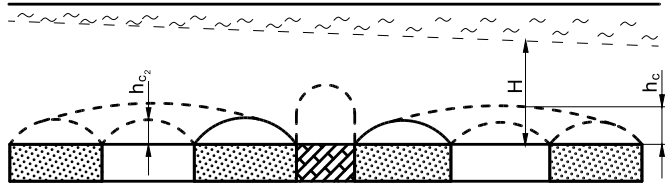


Рисунок. Схема разделения массива на безопасные пролеты: H – расстояние от верхней границы оруденения до наносов; h_c – высота сводов естественного равновесия в пределах безопасного участка; блоками выделена прочная закладка; точками выделена малопрочная закладка

бавок извести и полугидрата фосфогипса β-модификации при твердении в естественных условиях получены вяжущие с прочностью при сжатии от 5 до 11 МПа.

Управление состоянием рудовмещающего массива с использованием твердеющих смесей на основе вяжущих из отходов имеет особенности. Методика обеспечения геомеханической безопасности массива и земной поверхности над ним включает этапы [3]:

- разделение рудного поля на участки, защищенные от высоких напряжений выемкой камер первой очереди с закладкой прочными смесями;

- выемка балансовых руд для заводской переработки с закладкой выработанного пространства твердеющими смесями малой прочности в условиях разгрузки от высоких напряжений.

При подземной добыче руд в зависимости от функции в системе управления массивом твердеющие смеси подразделяют на типы: малопрочные – до 1,2; прочные – до 2,5; очень прочные – более 2,5 МПа.

Разделение рудовмещающего массива на безопасные участки осуществляется с целью минимизации прочности твердеющих смесей при добыче большей части запасов (см. рис.) [4].

Искусственные массивы на основе хвостов обогащения работают в условиях разгрузки от критических напряжений, поэтому их прочность 0,5-1 МПа в подавляющем большинстве случаев достаточна для сохранности массива.

В условиях крупных горно-металлургических предприятий большая часть твердеющих смесей может быть приготовлена на основе вяжущих из фосфогипса и шлаков и инертных заполнителей из хвостов обогащения, например: вяжущие – 80 кг/м³; заполнитель – 1500 кг/м³ хвостов; вода – 380 кг/м³.

Выводы:

1. На основе фосфогипса и шлама алюминиевого завода можно получить удовлетворяющее строительным требованиям вяжущее.

2. Прочность композитных вяжущих повышается добавкой минеральных веществ.

3. Композитные вяжущие обеспечивают требуемую для транспортировки твердеющей смеси подвижность.

4. Смесей на основе отходов производства пониженной прочности могут быть применимы при строительстве искусственных массивов на участках разгрузки горного давления.

Библиографический список

1. Голик В.И. Разработка месторождений полезных ископаемых. – Владикавказ: МАВР, 2006, с. 645.
2. Голик В.И. Охрана окр-й среды утилизацией отходов горного пр-ва / В.И. Голик, И.Д. Алборов, Т.Ф. Цгоев, ИПО СОИГСИ, 2010.
3. Голик В.И. Управление состоянием массива / В.И. Голик, Т.Т. Исмаилов. – М.: МГУ, 2005, с. 395.
4. Габараев О.З. Управление массивом при комбинированной разработке месторождений / О.З. Габараев, В.И. Голик // Сборник научных трудов аспирантов СКГТУ. – Владикавказ, 1999.

Статья подготовлена по результатам исполнения проекта № 2584, выполняемого в рамках базовой части государственного задания № 2014/207