

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЗАКЛАДОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ДОБАВКОЙ ИЗ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ

О.В. Ермолович, Е.А. Ермолович

Исследуется влияние использования добавки из молотых отходов обогащения железистых кварцитов на свойства композиционных закладочных материалов. Относительные изменения прочности на сжатие от содержания добавки носит экстремальный характер и хорошо аппроксимируется полиномиальной функцией второго порядка. Достоверность аппроксимации составляет 0,93. Анализ полученных данных показывает, что оптимальное увеличение прочности композита наблюдается при введении в него 15...20 % от массы вяжущего добавки из молотых отходов, при этом уменьшая относительную деформацию усадки примерно до 54,5 %. Однако исследованиями установлено, что содержание добавки более 25 % не рекомендуется из-за снижения прочности на сжатие.

Ключевые слова: композиционные закладочные материалы, молотые отходы обогащения железистых кварцитов, относительная деформация усадки, прочностные свойства

Понятие «добавка» своими корнями уходит к созданию нечто нового по сравнению с тем, что есть. Добавить согласно толковым словарям значит вложить что-то дополнительно, довести до какого-либо уровня. Вводимые добавки позволяют достичь требуемых технологических эффектов, например, снижения расхода цемента или изменения в нужном направлении свойств бетона [1], из которого также состоит закладочный массив.

Микро- и ультрадисперсным добавкам в структурообразовании цементного камня и бетона на его основе, по мнению некоторых ученых, отводится особая роль, т.к. они могут участвовать не только в повышении плотности системы, уменьшать объем капиллярно-связанной и свободной воды, за счет увеличения объема адсорбционно и хемосорбционно связываемой воды, но и выполнять роль центров кристаллизации и понижать энергетический порог этого процесса и, соответственно, участвовать в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений [2]. Особая роль в этом плане принадлежит микрокремнезему, содержащему SiO_2 более 91 %.

В то же время отходы обогащения железистых кварцитов ОАО «Комбинат КМАруда» содержат более 70 % оксида кремния. Этот материал складывается на поверхности много лет и создает ряд проблем экологического и ресурсного характера. По оценкам специалистов за предстоящий 50-летний период количество уложенных отходов обогащения на поверх-

ности КМА при сохранении технологии работ может достигнуть 21...24 млрд т (вместе с уже размещенными). Большие хвостохранилища вызывают серьезные загрязнения окружающей среды [3 – 5]. Утилизация техногенных отходов в качестве модификатора закладочного бетона, направленно изменяющего его свойства, внесла бы вклад в решение технологических и экологических проблем региона.

Цель работы – исследование влияния выкодисперсной добавки из отходов обогащения железистых кварцитов на прочностные и деформативные характеристики закладочных композиционных материалов.

Химический анализ, выполненный методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) на спектрометре ARL Optim'X, показал, что отходы обогащения железистых кварцитов мокрой магнитной сепарации содержат по весу около 59,82 % SiO_2 , 20,36 % Fe_2O_3 , 6,67 % CaO , 2,20 % MgO , 7,63 % CO_2 , 1,09 % P_2O_5 , 0,91 % Al_2O_3 , 0,438 % K_2O , 0,34 % Na_2O , 0,274 % TiO_2 , 0,147 % MnO , 0,0705 % SO_3 , 0,0355 % WO_3 , 0,0302 % SrO , 0,0089 % CuO , 0,0026 % ZrO_2 , 0,0021 % Y_2O_3 .

Добавку-модификатор получали путем помола отходов обогащения со средним размером частиц 69,16 мкм на лабораторной планетарной мельнице Pulverisette 5 (Германия) в автоматическом режиме с частотой вращения 400 об/мин с изменением направления вращения через каждые 30 мин. Величина загрузки порошка составляла 210 г, общая масса стальных мелющих шаров диаметром 5 – 20 мм была равна 790 г. Объем стального стакана для размолла равнялся 250 мл. Размол вели с добавлением 60 мл спирта (этанол), после размолла порошок высушивали. Время измельчения составляло 6 часов.

Исследование распределения по размерам частиц полученного порошка техногенных отходов осуществлялось с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц «Analysette 22 NanoТес». Измерение проводили диспергированием порошков в жидкости с ультразвуком [6]. Средний диаметр частиц составил 3,46 мкм. При этом 10 % частиц имели размер меньше 0,856 мкм (876 нм), 50 % частиц были менее 2,601 мкм, а 90 % не превышали 7,454 мкм.

Для чистоты эксперимента в качестве базового состава использовали закладочную композицию, содержащую портландцемент ПЦ400 Д20, пластифицирующую добавку суперпластификатор Полипласт СП-1, мелкозернистый песок со средним размером частиц 62,26 мкм и воду.

При проведении экспериментов были изготовлены 5 серий модели искусственного массива по 3 образца в каждой серии с содержанием от 0 до 30 % (от массы вяжущего вещества) добавки порошка из техногенных отходов.

Прочности на сжатие определялись с использованием электронной испытательной машины Инстрон 5882 на образцах размером 70x70x70 мм.

Относительная деформация усадки определялась на образцах размером 40×40×160 мм, которые твердели 90 суток в нормальных условиях согласно ГОСТ 10180-2012. Усадка определялась индикатором часового типа ИЧ-0,1.

На основе регрессионной математической модели была установлена закономерность влияния добавки из отходов обогащения на изменения предела прочности на сжатие закладочных композиционных материалов. Исследования показали, что относительные изменения прочностной характеристики от содержания добавки носят экстремальный характер (см. рисунок) и хорошо аппроксимируются полиномиальной функцией второго порядка:

$$\sigma_{сжо} = -0,0734C^2 + 2,0189C + 98,994,$$

где $\sigma_{сжо}$ – относительные изменения предела прочности на сжатие, %; C – содержание добавки из молотых отходов обогащения, % от вяжущего.

Каждая точка на графике получена, как среднее из 3 измерений. Достоверность аппроксимации $R^2 = 0,93$.

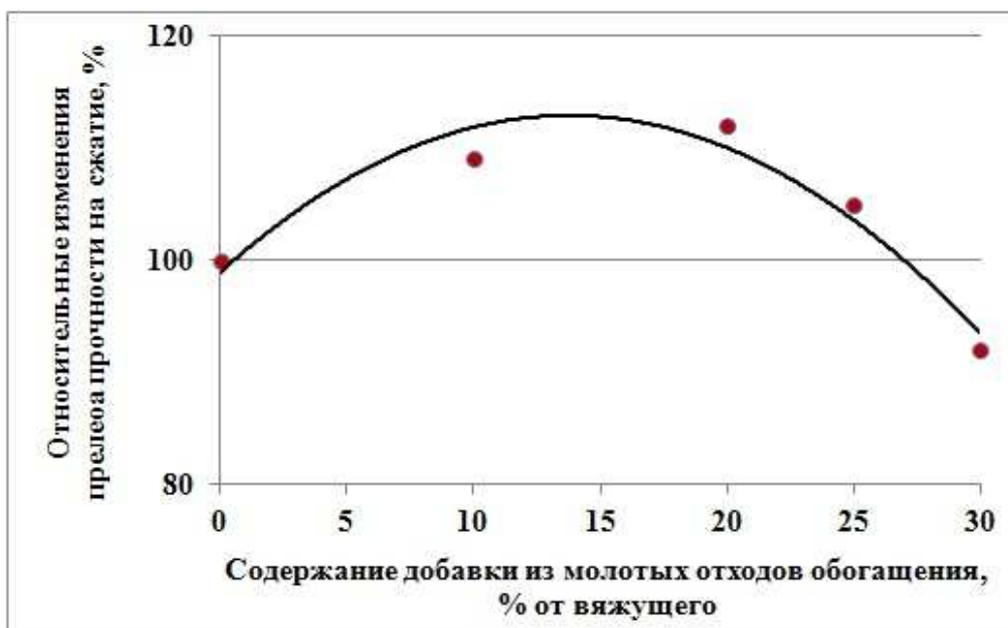


График зависимости относительных изменений предела прочности закладочных композиционных материалов на сжатие от содержания добавки из молотых отходов обогащения

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что при введении добавки из молотых отходов обогащения до 25 % от вяжущего наблюдается увеличение предела прочности закладочных композиционных материалов на сжатие. Наибольший рост (12 %) прочность достигает при содержании 15...20 % добавки от вяжущего (2...2,67 % по массе).

Увеличение прочности объясняется двумя факторами. Первый связан с тем, что частицы добавки, заполняя поры в структуре твердеющего камня, способствуют повышению его плотности, прочности, непроницаемости и долговечности композита [7]. Роль второго химического фактора заключается в изменении баланса между гидратными фазами в структуре цементного камня в сторону увеличения объема более прочных и устойчивых низкоосновных гидросиликатов кальция, вместо первичных кристаллогидратов портландита и высокоосновных гидросиликатов кальция [8, 9].

Известно, что оптимальный расход микрокремнезема с суперпластификатором в составе бетонной смеси составляет не менее 10-15 % от массы цемента [2]. Учитывая, что введение в состав классической бетонной смеси, отличающейся от закладочных композитов большим содержанием вяжущего и низким водотвердым отношением, молотого кварцевого песка в сочетании с 8...13 % (от массы вяжущего) кремнезема, обработанного щелочным раствором (химическая активация), увеличило прочность на сжатие после нормальных условий твердения по отношению к прочности контрольного состава на 11 % [2], можно констатировать, что добавка из активированных отходов обогащения перспективна в качестве модификатора закладочного бетона.

Следует отметить, что в эксперименте использовались измельченные отходы обогащения, после механоактивации которых прошло несколько месяцев. Известно, что при хранении измельченного материала происходит падение его активности [10]. Наиболее интенсивное снижение наблюдается в первые 30 мин пребывания на воздухе и достигает минимального значения через 1–3 ч, после чего стабилизируется [10]. Можно ожидать, что применение свежемолотых порошков еще более увеличит прочность закладочных композитов.

На основании выполненных исследований создан композиционный закладочный материал, исходный валовой состав которого и результаты испытаний прочностных и деформативных свойств в возрасте 180 суток в сравнении с контрольным образцом приведены в таблице.

Валовой состав и результаты испытаний закладочных композиционных материалов

Композит	Расход компонентов (масс. %) при изготовлении закладочных композитов					Предел прочности на сжатие, Мпа	Относительная деформация усадки, %
	Цемент	Песок	Добавка	СП-1	Вода		
Контрольный	13,48	59,13	-	0,138	27,252	5,75	2,16
Созданный	13,48	56,43	2,70	0,138	27,252	6,44	1,4

Исследования выполнены с применением оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием НИУ «БелГУ» «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-05-00044.

Список литературы

1. Химические и минеральные добавки в бетон / под ред. О. Ушерева-Маршака. Харьков: Колорит, 2005. 280 с.
2. Закуражнов М.С. Технология цементного бетона с улучшенными свойствами на основе применения активированного микрокремнезема: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Воронеж, 2015. 22 с.
3. Soil pollution by oxidation of tailings from toxic spill of a pyrite mine / M. Simón, F. Martín, I. Ortíz, I. García, J. Fernández, E. Fernández, C. Dorronsoro and J. Aguilar // *Science of the Total Environment*. 2001. Vol. 279. P. 63 – 74.
4. Chen CL, Liao M, Huang CY Effect of combined pollution by heavy metals on soil enzymatic activities in areas polluted by tailings from Pb-Zn-Ag mine // *Journal of Environmental Sciences*. 2005. Vol. 17. P. 637 – 640.
5. Xuquan Huang, Haobo Hou, Min ZHOU, Weixing Wang. Mechanical properties and microstructure analysis of copper tailings solidifying with different cementitious materials // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 878. P. 171 – 176.
6. Ermolovich E. A., Izmet'sev K. A., and Kirilov A. N. Fine-dispersed and nano mineral particles in mining and metallurgical wastes after commercial and laboratory grinding // *Journal of Mining Science*. 2012. Vol. 48, No. 1, P. 188 – 194.
7. Баженов Ю.М. Технология бетона: учебник. М.: АСВ, 2011. 528 с.
8. Естемесов З.А., Барвинов А.В., Естемесов М.З. Нанопроцессы при гидратации и твердении портландцемента. Ч. 2. // *Технологии бетонов*. 2009. № 6. С. 56 – 57.
9. Каприелов С.С. Батраков В.Г., Шейнфельд А.В. Модифицированные бетоны нового поколения: реальность и перспектива // *Бетон и железобетон*. 1999. № 6. С. 6 – 10.
10. Комохов П.Г., Шангина Н.Н. Модифицированный цементный бетон, его структура и свойства // *Цемент и его применение*. 2002. № 1. С. 43 – 46.
11. Траутвайн А.И. Асфальтобетон с использованием механоактивированных минеральных порошков на основе кремнеземсодержащего сырья: автореф. дис. ... канд. техн. Белгород, 2012. 24 с.

Ермолович Олег Вячеславович, председатель наблюдательного совета, oleg.ermolovich@mail.ru, Россия, Белгород, ООО «Торговый дом «Карина»»,

Ермолович Елена Ахмедовна, д-р техн. наук, доц., профессор кафедры прикладной геологии и горного дела, elena.ermolovich@mail.ru, Россия, Белгород, Белгородский государственный национальный исследовательский университет

**COMPOSITE BACKFILLING MATERIALS WITH THE ADDITION OF
OF MECHANICALLY ACTIVATED BENEFICIATION TAILINGS**

O.V. Ermolovich, E.A. Ermolovich

*This article investigates the effect of using additives from milled ferruginous quartzite beneficiation tailings on properties of composite backfilling materials. Relative changes in the compressive strength from additive contents are extreme in nature and are well approximated by polynomial functions of the second order. Reliability of approximation is 0,903. Analysis of the data shows that the optimal increase in the *t* compressive strength of the composite is observed when a 15 – 20 % by weight of the binder of additive from milled ferruginous quartzite beneficiation tailings is introduced, while reducing the relative deformation of shrinkage of about 54,5 %. However, it is founded that the content of additive over 25 % is not recommended because of reduction in the compressive strength.*

Key words: composite backfilling materials, milled ferruginous quartzite beneficiation tailings, recycled tires, relative shrinkage deformation, strength properties

Ermolovich Oleg Vjacheslavovich, vice chairman of the supervisory board, oleg.ermolovich@mail.ru, Russia, Belgorod, LLC "Trading House "Karina"

Ermolovich Elena Akhmedovna, doctor of technical science, docent, professor of department of applied geology and mining, elena.ermolovich@mail.ru, Russia, Belgorod, Belgorod National Research University

Reference

1. Himicheskie i mineral'nye dobavki v beton / pod red. O. Ushe-rova-Marshaka, H.: Kolorit, 2005. 280 s.
2. Zakurazhnov M.S. Tehnologija cementnogo betonas uluchshenny-mi svojstvami na osnove primenenija aktivirovannogo mikrokremlenze-ma: avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk. Voronezh, 2015. 22 s.
3. Simón M., Martín F., Ortíz I., García I., Fernández J., Fernández E., Dorronsoro C. and Aguilar J., Soil pollution by oxidation of tailings from toxic spill of a pyrite mine // Science of the Total Environment. 2001. Volume 279. P. 63 – 74. doi: 10.1016/S0048-9697(01)00726-4
4. Chen CL, Liao M, Huang CY (2005) Effect of combined pollution by heavy metals on soil enzymatic activities in areas polluted by tailings from Pb-Zn-Ag mine // Journal of Environmental Sciences. 2005. Volume 17. P. 637 – 640.
5. Xuquan Huang, Haobo Hou, Min ZHOU, Weixing Wang. Mechanical properties and microstructure analysis of copper tailings solidifying with different cementitious materials // Advanced Materials Research. 2014. Volume 878. P. 171 – 176.

6. Ermolovich E. A., Izmest'ev K. A., and Kirilov A. N. Fine-dispersed and nano mineral particles in mining and metallurgical wastes after commercial and laboratory grinding // Journal of Mining Science. 2012. Volume 48, No. 1, P. 188 – 194.
7. Bazhenov Ju.M. Tehnologija betona: uchebnik. M.: ASV, 2011. 528 s.
8. Estemesov Z.A., Barvinov A.V., Estemesov M.Z. Nanoprocessy pri gidratacii i tverdenii portlandcementsa. Ch. 2. // Tehnologii beto-nov. 2009. № 6. S. 56–57.
9. Kaprielov S.S. Batrakov V.G., Shejnfel'd A.V. Modificiro-vannye betony novogo pokolenija: real'nost' i perspektiva // Beton i zhelezobeton. 1999. № 6. S. 6–10.
10. Komohov P.G., Shangina N.N. Modificirovannyj cementnyj beton, ego struktura i svojstva // Cement i ego primenenie. 2002. № 1. S. 43-46.
11. Trautvain A.I. Asfal'tobeton s ispol'zovaniem mehanoakti-virovannyh mineral'nyh poroshkov na osnove kremnezemsoderzhashhego syr'ja: avtoref. dis. ... kand. tehn. Belgorod, 2012. 24 s.

УДК 614.7

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ – ОСНОВА РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ПРИ ДОБЫЧЕ ТВЕРДЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Е.И. Захаров, С.В. Анциферов, А.С. Саммаль, И.Б. Никулин

Обсуждаются подходы к оценке техногенного воздействия на окружающую среду на основе изучения механизма природных процессов. Показано, что основа решения экологических проблем при добыче и переработке твердых полезных ископаемых заключается в достоверности прогноза экологических последствий горных работ на территории горнопромышленного региона.

Ключевые слова: защита окружающей среды, техногенное воздействие, природный процесс, твердые полезные ископаемые, горные работы, отходы, переработка твердых полезных ископаемых.

Научно-техническая революция, рост населения, урбанизация в грандиозных масштабах резко увеличили воздействие на природную среду. Практическая деятельность человека сегодня охватывает более половины площади континентов и большую часть мирового океана, внедряется в космическое пространство: 15 % освоенной территории занимают пашни, около 25 % – пастбища, 4 % – города и промышленные объекты. Оставшиеся территории суши – пустыни, высокогорья, ледники, тундра – пока не доступны для освоения, но вполне доступны для загрязнения. За всю свою трудовую деятельность человек уничтожил две трети лесов и если в начале XX столетия территорий с нарушениями человеком занимали 23 % суши, то в конце XX столетия они достигли 64 %.