

DOI: 10.12737/article_5c73fbf50c6942.61479060

¹Бурьянов А.Ф., ^{1,*}Гальцева Н.А., ¹Грунина И.А.¹Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
Россия, 129337, Москва, Ярославское шоссе, д.26.

*E-mail: galcevanadezda@mail.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАКЛАДКИ ГОРНЫХ ВЫРАБОТОК

Аннотация. В данной статье рассматривается возможность внедрения промышленных отходов в производство строительных материалов. А именно, вариант использования концентрированной серной кислоты для получения модифицированного ангидритового вяжущего, применяемого при изготовлении закладочных смесей. Актуальность вопроса обусловлена тем, что на предприятиях пирометаллургической промышленности, при обжиге руд, выделяется большое количество оксида серы, из которого, в свою очередь, получается концентрированная серная кислота. Серную кислоту возможно переработать в синтетический ангидрит, который после модифицирования используют в закладочных смесях, применяемых для заполнения пустот горных выработок. Для модифицирования синтетического ангидрита использовался комплекс щелочного и сульфатного активаторов (сульфата калия и портландцемента). На основе анализа физико-механических свойств природного и синтетического ангидрита и уже существующих результатов исследований, опытным путём подобрано оптимальное соотношение компонентов модифицированного состава. Разработанная технология получения модифицированного вяжущего проста и возможна в применении непосредственно на месте выработок. Проведено сравнение технологических и физико-механических свойств полученного материала с уже существующими составами, применяемыми для аналогичных видов работ. В результате чего, доказано соответствие модифицированных закладочных смесей предъявляемым требованиям, а также экономическая эффективность применения синтетического ангидрита.

Ключевые слова: синтетический ангидрит, модифицированное вяжущее, структура, физико-механические свойства, серная кислота, отходы промышленности, пирометаллургия.

Одним из методов повышения эффективности производства и улучшения экологии окружающей среды является использование различных промышленных, покупных или собственных отходов предприятий в дальнейшем производстве материалов строительной индустрии. Мировой опыт показывает, что основной отраслью для использования многотоннажных отходов и побочных продуктов химического производства, производства минеральных удобрений, металлургической промышленности является строительство. Данные отходы часто по химическим и техническим свойствам близки к своим природным аналогам, что позволяет использовать их вместо них. Это позволит решить не только экологическую составляющую, но и может быть экономически выгодно. Основным поставщиком является пирометаллургическая промышленность, вопрос утилизации отходов которой в данный момент достаточно актуален.

Концентрированная серная кислота из выбросов оксида серы образуется в больших количествах и её нейтрализация дорогостоящий, трудоёмкий и опасный процесс [13]. Развитие технологий и разработка необходимого оборудования дали возможность получать сульфат кальция различных модификаций на её основе [1, 14]. Для этого необходимо обработать серную

кислоту нейтрализующими составами, которые содержат кальций. В результате образуется сульфат кальция или синтетический ангидрит.

Материалы на основе ангидрита в свою очередь широко применяются в строительной отрасли, например, в качестве одного из составляющих для закладочных смесей [2, 11]. Это связано с замедленными сроками схватывания ангидрита, его прочностными показателями и незначительными деформациями при твердении, вследствие отсутствия объёмного расширения. Ангидрит имеет меньшую растворимость в сравнении со строительным гипсом. Реакция с водой происходит очень медленно и не до конца. Чаще всего используется природный ангидрит с комбинацией различных активаторов, влияющих на свойства получаемых смесей [3, 12].

Опытным путём установлено, что смесь портландцемента и сульфата калия является наиболее оптимальной добавкой, которая обеспечивает требования по срокам начала твердения вяжущих на основе синтетического ангидрита. Также в качестве активатора использовалась известь. Основной задачей при разработке оптимального состава закладочной смеси является уменьшение содержания цемента и исклю-

чение доменного шлака [4]. В результате проведенных экспериментов установлено, что наиболее высокие показатели прочности достигаются при соотношении вяжущего к заполнителю от 1:2 (0,5) и выше, сохраняя соответствие технологических свойств закладочных смесей необходимым параметрам.

На основе полученных результатов, было разработано несколько контрольных составов, различающихся соотношением основных компонентов. После достижения образцами передаточной прочности проведена серия испытаний, для определения качества разработанных составов и их соответствие требованиям, предъявляемым к закладочным смесям.

В качестве основной характеристики принимается предел временного сопротивления при одноосном сжатии, определяемый при испытаниях по стандартным методикам. Контрольные показатели прочности отслеживались по достижении образцами семисуточного возраста. Минимальная нормативная прочность для вертикальных обнажений закладки в стенках горных выработок составляет 1,0 МПа при высоте обнажения до 10 метров [15].

В состав №1 (таблица 1) входят следующие компоненты: модифицированное вяжущее в количестве 740 кг на один кубометр смеси, песок – 1110 кг и вода – 350 кг. Средняя прочность образцов при сжатии в водонасыщенном состоянии составляет 5,2...6,4 МПа в возрасте 7 суток. Данное значение удовлетворяет требованиям по нормативной прочности, но является недостаточным для использования закладочной смеси на большие объемы выработок.

Для получения средней прочности в 10 МПа и более в состав закладочной смеси вводится дополнительное количество цемента и шлака. В состав №2 (таблица 1) входят следующие компоненты: модифицированное вяжущее в количестве 840 кг на один кубометр смеси, песок – 840 кг, цемент – 22 кг и вода – 370 кг. Средняя прочность образцов при сжатии в водонасыщенном состоянии составляет 8,3...14,5 МПа в возрасте 7 суток. Расчет составов на основе синтетического ангидрита производился на основе существующих регламентов и данных о закладочных смесях на основе природного ангидрита, а также с учётом данных по лабораторным испытаниям модифицированного вяжущего из синтетического ангидрита [6].

Для увеличения водостойкости закладочных смесей производилось дополнительное введение портландцемента, при этом прочность в возрасте 7 суток остается прежней. Для дополнительной модификация вяжущего использовалась пластифицирующая добавка Melment F10.

Выбор данного компонента обусловлен его способностью увеличить сроки схватывания на 5-30 минут, снизить водопотребность проектируемой смеси до 28–32 %, что в производственных условиях является важным фактором. Прочность при сжатии на седьмые сутки увеличивается приблизительно в 2 раза.

Анализ результатов показал, что при содержании 0,4–1 % пластифицирующей добавки Melment F10 в составе модифицированного вяжущего, достигаются наилучшие прочностные показатели. Также было выявлено, что формирования более прочной структуры и повышения водостойкости конечного материала, за счет формирования структуры с кристаллами различной формы (рис. 1) и содержания оптимального количества ангидрита и двухводного гипса, происходит при дозировке пластифицирующей добавки Melment F10 в количестве 1 %.

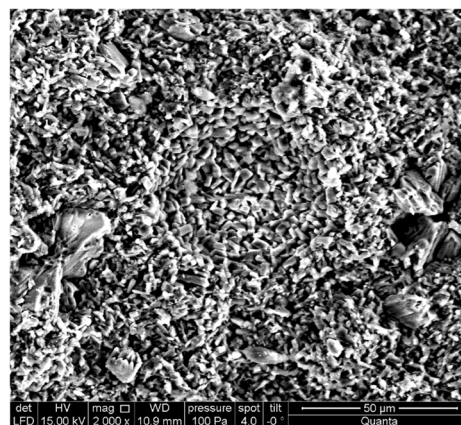


Рис. 1. Микроструктура образец с содержанием добавок ПЦ500Д0 – 2,5 %, K_2SO_4 – 1 %, Melment F10 – 1 %

В ходе исследований выделены два состава закладочных смесей на основе синтетического ангидрита, в наибольшей степени соответствующих предъявляемым к закладочным смесям требованиям (табл. 1). Технологические и физико-механические свойства данных составов отвечают всем требованиям, предъявляемым к закладочным смесям, что позволяет применять полученные закладочные смеси для заделки выработок при производстве горнодобывающих работ.

Были достигнуты необходимые для производства работ эксплуатационные характеристики закладочных смесей:

- оптимальные сроки схватывания (начало 100–130 минут, конец 160–200 минут) и сохранность реологических свойств в данный период;

- коэффициент размягчения 0,68, достаточный при условии замкнутых пространств и применяемых технологиях заполнения пустот в горных выработках.

Таблица 1

Оптимальные составы и свойства закладочных смесей

№	Содержание компонентов в смеси	Ед.изм.	Закладочная смесь №2	Закладочная смесь №1
1	Цемент	кг/м ³	22	0
2	Модифицированное вяжущее*	кг/м ³	840	740
3	Песок	кг/м ³	840	1110
4	Вода	кг/м ³	370	350
Свойства закладочных смесей				
5	Плотность	кг/м ³	2040	2150
6	Погружение конуса	см	14	14
7	Растекаемость (по расплыву смеси из вискозиметра Сутгарда)	см	12	12
8	Водоотделение	%	0,1	0,3...0,8
9	Прочность в возрасте 1 суток	МПа	6,0...11,1	3,0...5,3
10	Прочность в возрасте 7 суток	МПа	15,1...24,1	10,0...10,7
11	Прочность в возрасте 7 суток в водонасыщенном состоянии	МПа	8,3...14,5	5,2...6,4
12	Коэффициент размягчения	-	0,55...0,6	0,52...0,6

* - синтетический сульфат кальция с щелочным и сульфатным активаторами (ПЦ 500-Д0 и K₂SO₄) с удельной поверхностью 450 м²/кг

Не менее важным является вопрос возможности внедрения модифицированного синтетического ангидрита в широкое производство. При этом важно максимально снизить затраты на строительство нового оборудования или на переоборудование уже существующих технологических линий, с целью обеспечения рентабельности производства.

Для удобства производства и возможности использования оборудования существующих предприятий по производству сухих строительных смесей процесс условно делится на два: технологическая линия по переработке серной кислоты в синтетический ангидрит и непосредственно технологическая линия по производству сухих строительных смесей [7]. Отличием

схемы производства от классической технологической линии по производству сухих строительных смесей будет являться только необходимость произвести домол синтетического ангидрита с сульфатным активатором K₂SO₄ [5, 8, 9] и ПЦ 500-Д0 до удельной поверхности 450 м²/кг, после чего модифицированное вяжущее на основе синтетического ангидрита можно применять по аналогии с традиционным.

Сравнительный анализ полученных экспериментальных данных разработанных закладочных смесей на основе синтетического ангидрита с аналогичными применяемыми ангидритошлако-цементными составами закладочных смесей (АШЦ) марок М60 и М100 [10] показал эффективность разработанных смесей, что видно из таблицы 2.

Таблица 2

Сравнительный анализ закладочных смесей

№ п/п	Сравнительные характеристики	Ед.изм.	Закладочная смесь №1	АШЦ М100	Закладочная смесь №2	АШЦ М60
1	Цемент	кг/м ³	43	160	18	80
2	Синтетический ангидрит	кг/м ³	819	0	722	0
3	Природный ангидрит	кг/м ³	0	700	0	700
4	Песок	кг/м ³	840	0	1110	0
5	Шлак	кг/м ³	0	800		800
6	Вода	кг/м ³	370	550	350	550
7	Прочность при сжатии в возрасте 7 суток в водонасыщенном состоянии	МПа	8,3...14,5	-	5,2...6,4	-
8	Прочность при сжатии в возрасте 180 суток	МПа	-	8...10	-	5...6

В ходе анализа было установлено, что:

- расход цемента в разработанных составах закладочных смесей меньше по сравнению с аналогичными составами АШЦ;

- прочность при сжатии в водонасыщенном состоянии разработанных составов закладочных

смесей в возрасте 7 суток превышает аналогичные показатели АШЦ в возрасте 180 суток на 0,2...4,5 МПа.

Главным показателем в сравнении разработанных составов и АШЦ является снижение расхода одного из самых дорогих компонентов – цемента, что подтверждает не только экологическую значимость, но и экономическую эффективность использования синтетического ангидрита в качестве вяжущего для закладочных смесей.

Резюмируя все вышесказанное, можно сделать следующие выводы: применение синтетического ангидрита на основе отходов пирометаллургической промышленности в закладочных смесях является целесообразным и достаточно эффективным. Использование синтетического ангидрита совместно с комплексной добавкой, состоящей из сульфата калия и портландцемента, обеспечивающих требуемые реологические свойства и возможность получения материалов с заданными эксплуатационными характеристиками.

Закладочные смеси на основе синтетического ангидрита целесообразно применять в пирометаллургической промышленности, что позволит сделать замкнутый цикл производства (добыча руды – переработка руды – получение отходов производства – переработка отходов производства – закладка выработанных пространств).

Дальнейшее применение и изучение синтетического ангидрита позволит расширить номенклатуру закладочных смесей и даст возможность использования его взамен традиционных вяжущих в других сферах промышленности и строительства.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Нафталъ М.Н., Илюхин И.В., Шестакова Р.Д., Козлов А.Н. Альтернативные направления утилизации диоксида серы из газов пирометаллургического производства // Цветные металлы. 2009. №8. С.41–47.
2. Лукьянова А.Н., Старостина И.В. Строительные композиционные материалы на основе модифицированных гипсовых вяжущих, полученных из отходов производства // Фундаментальные исследования. 2013. №4. С. 818–822.
3. Петропавловская В.Б., Новиченкова Т.Б., Полеонова Ю.Ю., Бурьянов А.Ф. Модифицированные гипсовые безобжиговые композиты, Строительные материалы. 2013. № 5. С. 76–79.

4. Герасимова Л.Г., Тюкавкина В.В. Функциональные материалы из синтетических и техногенных отходов // Фундаментальные исследования. 2015. №2-10. С. 2083–2091.
5. Клименко В.Г., Белятинская Л.И., Володченко А.Н. Ускоренный подбор активирующих добавок к ангидриту // Строительные материалы. 1990. №3. С. 22–23.
6. Пименов А.Т., Ильина Л.И. Технология производства вяжущих для закладочных смесей // Строительные материалы. 1997. №5. С. 20–25.
7. Гриневич А.В., Киселев А.А., Кузнецов Е.М., Бурьянов А.Ф. Получение синтетического ангидрита сульфата кальция из концентрированной серной кислоты и молотого известняка // Строительные материалы. 2013. №11. С. 16–19.
8. Маева И.С., Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Бурьянов А.Ф., Пустовгар А.П., Структурирование ангидритовой матрицы нанодисперсными модифицирующими добавками // Строительные материалы. 2009. №6. С. 4–5.
9. Пустовгар А.П., Василик П.Г., Бурьянов А.Ф. Особенности применения гиперпластификаторов в сухих строительных смесях // Строительные материалы. 2010. №12. С. 61–64
10. Гаркави М.С., Артамонов А.В., Колодяжная Е.В., Бурьянов А.Ф. Композиционное ангидритшлаковое вяжущее центробежно-ударного измельчения // Строительные материалы. 2014. №7. С. 16–18.
11. Агеева М.С., Сопин Д.М., Гинзбург А.В., Калашников Н.В., Лесовик Г.А. Разработка композиционных вяжущих для закладочных смесей // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2013. №4. С. 43–47.
12. Петропавловская В.Б., Белов В.В., Новиченкова Т.Б., Бурьянов А.Ф., Пустовгар А.П. Оптимизация внутренней структуры дисперсных систем негидратационного твердения // Строительные материалы. 2010. №7. С.22–24.
13. Прокудина Е.В., Тропников Д.Л., Каратаева А.В., Шукшина О.В. Нейтрализация технической серной кислоты природным известняком на ОАО "Святогор" // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2016. №8. С. 340–345.
14. Мандра А.Г., Рапопорт Э.Я. Оптимальное по точности управление процессом химической нейтрализации // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: технические науки. 2011. №2(30). С. 193–199.
15. Габараев О.З, Лолаев А.Б, Хулелидзе К.К., Битаров В.Н. Исследование свойств массива из твердеющей закладки при комбинированной технологии приготовления закладочных смесей // Устойчивое развитие горных территорий. 2011. №4. С. 20–24.

Информация об авторах

Бурьянов Александр Фёдорович, доктор технических наук, консультант кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов. E-mail: rga-service@mail.ru Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ). Россия, 129337, г. Москва, Ярославское ш., д. 26.

Гальцева Надежда Алексеевна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов. E-mail: galcevanadezda@mail.ru. Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ). Россия, 129337, г. Москва, Ярославское ш., д. 26.

Грунина Ирина Алексеевна, студент кафедры технологии вяжущих веществ и бетонов. E-mail: ira.grunina@mail.ru. Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (НИУ МГСУ). Россия, 129337, г. Москва, Ярославское ш., д. 26.

Поступила в декабре 2018 г.

© Бурьянов А.Ф., Гальцева Н.А., Грунина И.А., 2019

¹*Buryanov A.F., ^{1,*}Galtseva N.A., ¹Grunina I.A.*

¹*National Research Moscow State University of Civil Engineering
Russia, 129337, Moscow, 26 Yaroslavskoe sh.*

**E-mail: galcevanadezda@mail.ru*

THE USE OF PYROMETALLURGICAL INDUSTRY WASTES IN THE PRODUCTION OF MATERIALS FOR LAYING EXCAVATION

Abstract. *This article discusses the possibility of introducing industrial waste into the production of building materials. Namely, the use of concentrated sulfuric acid to obtain a modified anhydrite binder, used in the manufacture of backfill mixtures. The enterprises of the pyrometallurgical industry, when roasting ores, emit a large amount of sulfur oxide from which concentrated sulfuric acid is obtained. Sulfuric acid can be processed into synthetic anhydrite, which, after modification, is used in backfill mixtures to fill the voids of excavations. For the modification of synthetic anhydrite, a complex of alkaline and sulphate activators (potassium sulphate and Portland cement) is used. Based on the analysis of physicomechanical properties of natural, synthetic anhydrite and the existing results of research, the optimum ratio of the components of the modified composition is experimentally selected. The developed technology for producing a modified binder is easy-to-use and available on-site excavations. A comparison is made of technological and physico-mechanical properties of material obtained with the existing compositions used for similar types of work. In result, the compliance of the modified filling mixtures with the requirements has been proven, as well as the economic efficiency of synthetic anhydrite using.*

Keywords: *synthetic anhydrite, modified binder, structure, physical and mechanical properties, sulfuric acid, industrial waste, pyrometallurgy.*

REFERENCES

1. Naftal M.N., Ilyukhin I.V., Shestakova R.D., Kozlov A.N. Alternative directions of sulphur dioxide utilization from gases of pyrometallurgical. Non-ferrous metals, 2009, no. 8, pp. 41–47.
2. Lukjanova A.N., Starostina I. Construction composite materials based on modified gypsum produced from waste production. Fundamental research, 2013, no. 4, pp. 818–822.
3. Petropavlovskaya V.B., Novichenkova T.B., Polenov Y.Yu, Buryanov A.F. Modified plaster of chemically bonded composites. Construction materials, 2013, no. 5, pp. 76–79.
4. Gerasimova L.G., Tyukavkina V.V. Functional materials from mineral and synthetic man-made wastes. Fundamental research, 2015, no. 2–10, pp. 2083–2091.
5. Klimenko V.G., Balyatinskaya L.I., Volodchenko A.N. Accelerated selection of activating additives to anhydrite. Building materials, 1990, no. 3, pp. 22–23
6. Pimenov A.T., Ilyina L.I. Production technology of binders for filling mixtures. Building materials, 1997, no. 5, pp. 20–25.
7. Grinevich A.V., Kiselev A.A., Kuznetsov E.M., Buryanov A.F. Preparation of synthetic calcium sulphate anhydrite from concentrated sulfuric acid and ground limestone. Building Materials, 2013, no. 11, pp. 16–19.
8. Maeva I.S., Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Burianov A.F, Pustovgar A.P. Structuring of anhydrite matrix with nanodispersed modifying additives. Building materials, 2009, no. 6, pp. 4–5.
9. Pustovgar A.P., Vasilik P.G., Burianov A.F. Features of application of hyperplasticizers in dry

building mixtures. *Building materials*, 2010, no. 12, pp. 61–64.

10. Garkavi M.S., Artamonov A.V., Kolodyazhnaya E.V., Buryanov A.F. Composite anhydrite slag binder of centrifugal impact grinding. *Building materials*, 2014, no. 7, pp. 16–18.

11. Ageeva M.S., Sopin D.M., Ginzburg A.V., Kalashnikov N.V., Lesovik G.A. Development of composite binders for filling mixtures. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*, 2013, no. 4, pp. 43–47.

12. Petropavlovskaya V.B., Belov V.V., Novichenkova T.B., Buryanov A.F., Pustovgar A.P. Optimization of the internal structure of dispersed systems of non-hydration hardening. *Building materials*, 2010, no. 7, pp. 22–24.

13. Prokudina E.V., Tropnikov D.L., Karataeva A.V., Shukshina O.V. The neutralization of technical sulfuric acid with the natural limestone at JSC "Svyatogor". *Mining Information and Analytical Bulletin (scientific and technical journal)*, 2016, no. 8, pp. 340–345.

14. Mandra A.G., Rapoport E.Y. Optimum on accuracy management of process of chemical neutralization, *Bulletin of the Samara State Technical University. Series: Technical Sciences*, 2011, no.2 (30), pp. 193–199.

15. Gabaraev O.Z., Lolaev A.B., Khulelidze K.K., Bitarov V.N. Investigation of the properties of an array of hardening bookmarks with a combined technology of preparation of filling mixtures. *Sustainable development of mountain territories*, 2011, no. 4, pp. 20–24.

Information about the authors

Buryanov, Alexander F. DSc. E-mail: rga-service@mail.ru. National research Moscow State University of Civil Engineering, Russia, 129337, Moscow, Yaroslavskoe sh. 26.

Galtseva, Nadezhda A. PhD, Assistant professor. E-mail: galcevanadezda@mail.ru. National research Moscow State University of Civil Engineering, Russia, 129337, Moscow, Yaroslavskoe sh. 26.

Grunina, Irina A. Bachelor student. E-mail: ira.grunina@mail.ru. National research Moscow State University of Civil Engineering, Russia, 129337, Moscow, Yaroslavskoe sh. 26.

Received in Desember 2018

Для цитирования:

Бурьянов А.Ф., Гальцева Н.А., Грунина И.А. Использование отходов пиromеталлургической промышленности в производстве материалов для закладки горных выработок // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2019. №2. С. 21–26. DOI: 10.12737/article_5c73fbf50c6942.61479060

For citation:

Buryanov A.F., Galtseva N.A., Grunina I.A. The use of pyrometallurgical industry wastes in the production of materials for laying excavation. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*, 2019, no. 2, pp. 21–26. DOI: 10.12737/article_5c73fbf50c6942.61479060