

УДК 622.27

**Е.А. Ермолович, К.А. Измestьев**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ,  
КАК КОМПОНЕНТОВ ТВЕРДЕЮЩИХ  
ЗАКЛАДОЧНЫХ СМЕСЕЙ**

*Приведены результаты исследований химического и гранулометрического составов, удельной поверхности объема и размера пор горно-металлургических отходов. Обосновывается возможность их использования в составе закладочных композитов. Приводится корреляционная зависимость объема пор от среднего диаметра частиц порошков техногенных отходов.*

*Ключевые слова: горно-металлургические отходы, твердеющие закладочные смеси.*

**З**а 2007—2009 годы в поверхностные хвостохранилища Белгородской и Курской областей заскладировано более 200 млн т отходов обогащения. С учетом отвалов от вскрышных пород при производстве 1 т концентрата образуется от 3,2 до 5,0 т отходов [1]. Для предотвращения катастрофического увеличения экологических проблем, связанных с отчуждением плодородных земель, пылением пляжных зон, фильтрацией воды из ложа хвостохранилищ и т.д. необходим переход на комбинированную (открыто-подземную) и подземную ресурсосберегающие технологии с закладкой выработанного пространства твердеющими смесями, позволяющими оставлять в целиках минимальное количество полезного ископаемого. Предельная глубина открытых горных работ, к которой приближаются ГОКи региона КМА, способствует неминимости таких технологических решений. Только такой путь отвечает концепции устойчивого развития, как удовлетворения потребностей нынешнего поколения без угрозы нарушения возможности

будущих поколений удовлетворять свои собственные потребности [2].

В этой связи необходимо создавать новые закладочные композиты с максимальным содержанием (в перспективе 100 %) отходов производства. Эффективность проектирования таких составов невозможна без всестороннего изучения физико-химических свойств предполагаемых компонентов.

Исследования включали определение гранулометрического, элементного (химического) составов, удельной поверхности, размера и объема пор и проводились на следующих разновидностях горно-металлургических отходов:

- доменный гранулированный шлак (отход металлургического производства) промышленного измельчения;
- доменный гранулированный шлак сверхтонкого измельчения;
- отходы производства доломитового щебня промышленного измельчения;
- отходы производства известнякового щебня сверхтонкого измельчения;

Таблица 1

**Элементный (химический) состав в пересчете на оксиды отходов обогащения железистых кварцитов КМА**

Соединение	Песковая фракция	Шламовая фракция	Лежалые	Сгущенные флокулянтom Магнофлок 155	Текущие
SiO <sub>2</sub>	64.81	53.08	47.71	53.26	61.38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.83	31.33	39.07	30.86	23.55
CaO	7.31	7.84	7.03	7.69	8.45
MgO	2.5	3.54	2.26	3.45	2.86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.941	1.54	1.62	1.36	0.978
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.16	1.1	0.572	1.22	0.646
K <sub>2</sub> O	0.619	0.937	0.856	0.925	1.1
Na <sub>2</sub> O	0.38	-	0.34	0.51	0.4
TiO <sub>2</sub>	0.19	0.25	0.222	0.255	0.242
MnO	0.154	0.239	0.185	0.24	0.243
SO <sub>3</sub>	0.0516	0.057	0.125	0.212	0.101
WO <sub>3</sub>	—	—	0.0185	—	—

- отходы обогащения железистых кварцитов текущего производства;
- отходы обогащения железистых кварцитов, песковый продукт;
- отходы обогащения железистых кварцитов, шламовая фракция;
- отходы обогащения железистых кварцитов, сгущенные флокулянтom Magnofloc 155;
- лежалые отходы железистых кварцитов из хвостохранилища;
- конвертерный шлак (отход металлургического производства).

Определение среднего размера частиц порошков техногенных отходов осуществлялось с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц «Analysette 22 NanoTec» с диспергированием порошков в жидкости с ультразвуком по методике ФР 1.27.2009.06762 («Методика выполнения измерений размера частиц в суспензиях, эмульсиях и аэрозолях в нанометровом и коллоидном диапазонах с использо-

ванием эффекта динамического рассеяния света». Химический состав порошков определялся с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL OPTIM X. Определение удельной поверхности, размера и объема пор горно-металлургических отходов по методу БЭТ проводилось на автоматизированной сорбционной установке TriStar II 3020 производства Micromeritics (США). Использовался объемный вариант сорбционного метода. Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (-196 °С).

Химический состав горно-металлургических отходов в пересчете на оксиды, приведен в табл. 1, 2.

В химическом составе отходов обогащения преобладают окислы кремния (47-65 %), железа (21-31 %) и кальция (7-8,5 %). Остальные элементы представлены в незначительных количествах.

Таблица 2

**Элементный состав горно-металлургических отходов в пересчете на оксиды**

Соединение	Доменный гранулированный шлак промышленного измельчения	Доменный гранулированный шлак сверхтонкого измельчения	Отходы производства доломитового щебня промышленного измельчения	Конвертерный шлак	Отходы производства известняково-вого щебня сверхтонкого измельчения
Содержание, %					
CaO	63.1	62.24	82.73	11.78	96.15
SiO <sub>2</sub>	26.02	25.13	3.63	0.368	0.815
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.12	3.54	1.15	-	0.092
MgO	2.42	2.44	9.06	0.287	0.398
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.55	2.94	1.58	82.04	1.5
K <sub>2</sub> O	1.4	1.37	0.619	0.112	0.0391
SO <sub>3</sub>	1.03	0.997	0.0544	0.028	0.0371
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.481	0.488	0.492	0.441	0.332
TiO <sub>2</sub>	0.294	0.288	0.062	—	—
Na <sub>2</sub> O	0.27	0.31	—	—	0.37
BaO	0.166	0.111	—	—	—
MnO	0.079	0.0778	0.0613	0.350	0.0848
CuO	0.0323	0.0359	0.034	—	0.0199
WO <sub>3</sub>	0.0257	0.0199	0.0403	—	0.023
NiO	0.0086	—	—	—	—
SrO	—	—	0.0921	—	0.133
Cl	—	—	0.0589	—	—
ZnO	—	—	-	4.50	—
PbO	—	—	-	0.0915	—

В химическом составе карбонатных отходов преобладает кальций. Особенно богаты им отходы производства известнякового щебня (96 %). В отходах доломитового щебня дополнительно присутствует в заметном количестве оксид магния. Доменный гранулированный шлак также богат кальцием (62 %). Если учесть, что сырьевые материалы, используемые для производства портландцемента, состоят в основном из окиси кальция, кремнезема, глинозема и окиси железа [3], то по своему химическому составу эти отходы хорошо дополняют отходы обогащения железистых кварцитов в композиционных закладочных материалах. Особый интерес обычно представляют окислы натрия и калия. Установлено, что они химически взаимодействуют с некоторыми заполнителями и продук-

ты этих реакций вызывают разрушение бетона [3]. В исследованных техногенных отходах данные окислы содержатся в количествах, не представляющих реальную опасность для искусственного массива. Следует отметить, что по данным [4] максимальное содержание добавки CaO+MgO не должно превышать 16,7 % от массы закладочной смеси, введение выше этого предела ухудшает реологические свойства — смесь быстро густеет, теряет подвижность, предельное напряжение сдвига превышает допустимое (более 200 Па). Данные свойства добавки необходимо учитывать при проектировании закладочных смесей на основе отходов производства доломитового щебня. В конвертерном шлаке преобладает окислы железа в очень большом количестве (82 %). Это предусматри-

вают их применение в смесях только в присутствии цемента. В незначительных количествах в отходах присутствуют соединения никеля, ванадия, меди, титана. Во всех отходах (кроме конвертерного шлама) наблюдается небольшое содержание необходимого для ускорения твердения глинозема.

Пористость заполнителя оказывает влияние на прочность сцепления заполнителя с цементным камнем, сопротивление бетона попеременному замораживанию и оттаиванию, а также на его химическую стойкость и сопротивление истиранию. Поры размером менее 4 мкм представляют особый интерес, поскольку обычно считают, что они влияют на долговечность заполнителей, подвергаемых попеременному замораживанию и оттаиванию, поскольку влага может проникать вглубь пор. От размера, протяженности и общего объема пор зависит количество поглощаемой влаги и скорость ее проникания. Хотя не существует четкой зависимости между прочностью бетона и водопоглощением его заполнителя, однако поры, выходящие на поверхности зерен, влияют на сцепление заполнителя с цементным камнем и могут, таким образом, оказывать некоторое влияние на прочность бетона [5]. Измельчение золы (являющейся микрозаполнителем) по данным [6] приводит к уменьшению пористости частиц, а следовательно, к снижению водопоглощения золы. Так, измельчение крупнодисперсной золы Архангельской ТЭЦ, имеющей удельную поверхность 1320 см<sup>2</sup>/г, до 2900 и 5600 см<sup>2</sup>/г, привело к снижению водовязущего отношения в бетоне с 0,65 соответственно до 0,60 и 0,58. Это противоречит выводам, согласно которым излишнее измельчение микрозаполнителя приводит к увеличению пористости и удельной поверхности порошка. А в работе [7] утверждается, что в

процессе измельчения пористых частиц появляются новые поверхности, и как следствие этого, увеличивается количество открытых пор.

Поскольку заполнитель занимает почти 3/4 объема бетона, в том числе и закладочной смеси, то именно пористость заполнителя, в нашем случае горно-металлургических отходов, определяет общую пористость бетона.

Результаты определения общего объема и размер пор горно-металлургических отходов приведены в табл. 3.

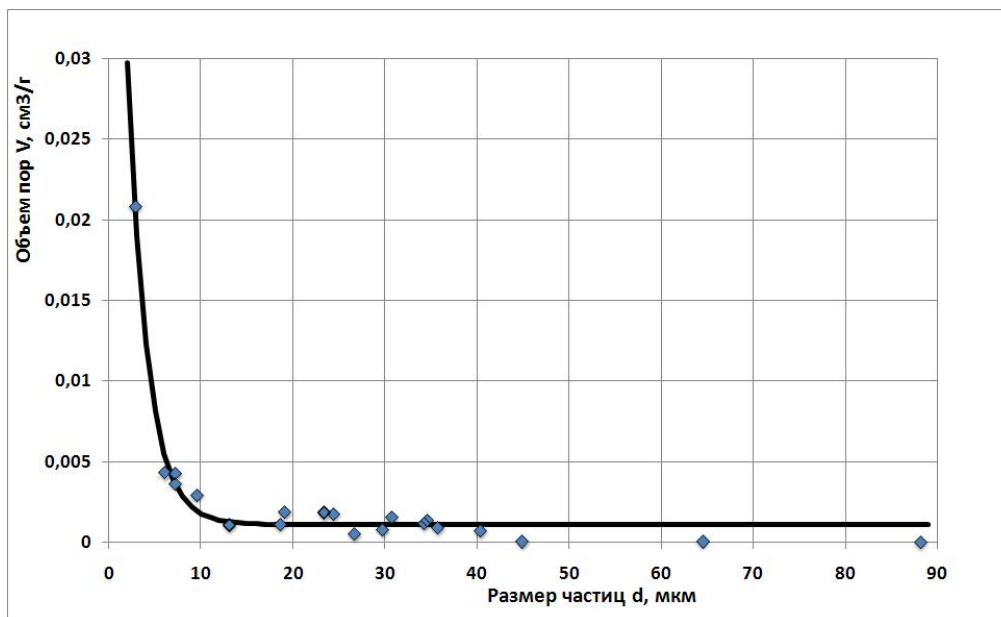
Согласно полученным данным объем пор частиц горно-металлургических отходов увеличивается со степенью их измельчения (максимальный у конвертерного шлама и минимальной у песковой фракции отходов обогащения), что подтверждает исследования [7], и не противоречит классической технологии бетона [8], согласно которой измельчение компонентов бетонной смеси ведет к увеличению ее водопотребности. Размер пор исследованных объектов находится в диапазоне 34-170 А (или 3,4-17 нм). Для сравнения в таблице приведены данные определения параметра частиц цемента.

Несмотря на выводы специальных исследований о том, что пористость промышленных отходов мало зависит от гранулометрического состава порошков [9], аппроксимацией полученных экспериментальных исследований по 21 образцу установлена аналитическая зависимость объема пор  $V$  (см<sup>3</sup>/г) от среднего размера частиц порошков  $d$  (мкм), которая имеет вид:  $V = 0.7314 \cdot \exp(-0.46872 \cdot d) + 0.00108$ ,

Графики зависимости приведен на рисунке.

Достоверность аппроксимации  $R^2 = 0.977$

Степень измельчения порошка, оказывающая влияние на прочность композитов и реологические свойства закладочных смесей, помимо распре-



**График зависимости объема пор от среднего размера частиц порошков горно-металлургических отходов**

деления частиц по крупности, можно характеризовать его удельной поверхностью.

В данной работе ставилась задача определения степени соответствия лазерной дифракции (по среднему размеру частиц) и адсорбционного (по удельной поверхности) методов дисперсионного анализа горно-металлургических отходов.

Результаты определения удельной поверхности горно-металлургических отходов приведены в табл. 3.

Анализ полученных результатов показал, что данные по измерению адсорбции азота на тонкомолотых порошках расходятся с данными метода лазерной дифракции. Это приводит к выводу, что адсорбционный метод БЭТ не позволяет получить истинные значения удельной поверхности отходов обогащения железистых кварцитов вследствие агрегации с уменьшением поверхности тонкомолотых частиц кварца, преобладающего в их со-

ставе. Это подтверждает ранее полученный результат на образцах молотого кварца в работах [10,11]. Возникшие трудности при определении дисперсности в данном случае автор объясняет наличием пор, размеры которых сравнимы с размерами молекул азота или меньше их.

Определение удельной поверхности частиц порошков доменного гранулированного шлака, доломита и конвертерного шлама более соответствует данным метода лазерной дифракции, т.к. эти порошки в меньшей степени подвержены агрегации. Повышение способности к агрегированию дисперсных твердых тел тем выше, чем больше их твердость [10]. В этой же работе отмечается, что только вода является универсальным дезагрегирующим агентом твердых материалов.

Несколько неожиданными оказались сильно заниженные результаты определения удельной поверхности отходов производства известнякового

Таблица 3

**Результаты определения среднего размера частиц, удельной поверхности, размера и объема пор горно-металлургических отходов**

Тип отходов	Средний размер частиц, мкм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний размер пор, Е	Объем пор, см <sup>3</sup> /г
Доменный гранулированный шлак промышленного измельчения	31.87	1.4337	106.8180	0.003829
Доменный гранулированный шлак сверхтонкого измельчения	17.87	3.4554	85.9708	0.007427
Отходы производства доломитового щебня промышленного измельчения	35.18	0.7957	138.1394	0.002748
Отходы производства известнякового щебня сверхтонкого измельчения	6.07	1.0136	170.3270	0.004316
Текущие отходы обогащения железистых кварцитов	29.71	0.5275	60.6553	0.000800
Лежалые отходы обогащения железистых кварцитов	75.76	1.1928	53.1707	0.001586
Отходы обогащения железистых кварцитов, сгущенные флокулянт-ом Магнофлок 155	30.68	0.9704	56.5650	0.001372
Отходы обогащения железистых кварцитов, песковая фракция	88.17	0.0207	34.4674	0.000018
Отходы обогащения железистых кварцитов, шламовая фракция	23.39	0.8665	107.7291	0.002334
Конвертерный шлак	3.67	10.1596	82.0841	0.020849
Цемент	24.37	0.4376	162.6802	0.001780

щебня сверхтонкого измельчения, в то время как согласно [11], частицы кальцита не подвержены столь сильной агрегации, как кварца. По видимому, сверхтонкое измельчение приводит к агрегации и частицы кальцита.

Таким образом, более достоверным методом дисперсионного анализа порошков горно-металлургических отходов, содержащих большое количество кварца, является метод лазерной дифракции, позволяющий дезагрегацию порошков ультразвуком в воде.

Анализ отходов, состоящих из частиц более мягких материалов, допустимо проводить обоими методами, за исключением случая сверхтонкого измельчения известняковых порошков.

Полученные результаты подтверждают большую площадь контакта частиц исследованных горно-металлургических отходов, что обеспечит их активность в процессе взаимодействия в составе закладочных композитов. Увеличение объема пор со степенью измельчения приведет к

повышенной водопотребности закладочных смесей. Возникающие в результате этого расслаивание и потерю прочности придется преодолеть подбором пластифицирующих добавок.

Обобщая полученные результаты, необходимо отметить, что изученные тонкодисперсные горно-металлургические отходы можно успешно и эффективно применять в составах твердеющих закладочных смесей, попутно улучшая экологическую об-

становку районов действия горных и металлургических предприятий.

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием БелГУ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» при проведении поисковой научно-исследовательской работы в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (проект П-1077).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лейзерович С.Г., Усков А.Х.* Разработка экологической направленности технологии добычи железистых кварцитов КМА// Проблемы природопользования и экологическая ситуация в Европейской России и сопредельных странах: материалы IV Международной научной конференции. – Белгород, 2010. – С. 470-473.
2. «Наше общее будущее»: Доклад Международной комиссии по окружающей среде и развитию (МКОСР): Пер. с англ./Под ред. С. А. Евтеева и Р. А. Перелета / – М.: Прогресс, 1989. – 372 с.
3. *Невилль А. М.* Свойства бетона: Пер. с англ. В.Д. Парфенова и Т.Ю. Якуб. – М.: Стройиздат, 1972. – 344с.
4. *Монтянова А.Н.* Формирование закладочных массивов при разработке алмазных месторождений в криолитозоне – М.: Издательство «Горная книга», 2005 – 597 с.
5. *Невилль А. М.* Свойства бетона / Пер. с англ. В.Д. Парфенова и Т.Ю. Якуб. – М.: Стройиздат, 1972. – 344с.
6. *Данилович И.Ю., Сканава Н.А.* Использование топливных шлаков и зол для производства строительных материалов. – М.: Высш. шк., 1988. – 72 с.
7. *Монастырский М. В.* Интенсификация процессов диспергирования и экстрагирования в роторном импульсно-кавитационном аппарате: авторф. дис. канд. тех. наук. – Тамбов, 2003. – 178 с.
8. *Баженов Ю.М.* Технология бетона: Учебное пособие для технол. спец. строит. вузов. 2-е изд., перераб. –М.: Высш.шк.,1987– 415 с.
9. *Железко Е.А., Касаткина Т.В.* Пути повышения качества минеральных порошков их отходов промышленности // фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении: тезисы всесоюзной конференции. Часть I. Физико – химия строительных и композиционных материалов. – Белгород, 1989. – С. 141-142.
10. *Ходаков Г.С.* Тонкое измельчение строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1972. – 239 с.
11. *Ходаков Г.С.* Физика измельчения. – М.: Наука, 1972. – 307 с. **ИДБ**

#### КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

*Ермолович Елена Ахмедовна* — кандидат технических наук, доцент, e-mail: elena.emolovich@mail.ru,  
*Изместьев Константин Александрович* — аспирант, e-mail: kosstan@list.ru,  
Национальный исследовательский университет «БелГУ».

