

УДК 622.272

**ЗАМЕЩЕНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА ЗОЛОЙ-УНОСОМ
С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КАЛЬЦИЯ В СОСТАВЕ ЗАКЛАДОЧНОЙ СМЕСИ**

Тао Сюй¹, И Фу²

¹Фуцзяньский политехнический институт информационных технологий,

E-mail: xtgreat@163.com, провинция Фуцзянь, Китай

²Компания Zijin Mining Group Co., Ltd., провинция Фуцзянь, Китай

Изучена частичная замена портландцемента на золу-унос с низким содержанием кальция при изготовлении закладочной смеси на металлорудной подземной шахте Китая. Установлено, что прочность на сжатие образцов смеси при частичной замене портландцемента на активированную золу-унос увеличилась. При доле активированной золы-уноса в составе связующего материала 29.8 %, выдержке 28 сут и соотношении связующего материала к хвостам 1 : 6 прочность на сжатие образцов закладочной смеси составила 3.9 МПа, превышая ее в 1.95 раза в образцах с содержанием только портландцемента. Частичная замена портландцемента на активированную золу-унос снижает затраты на производство закладочной смеси на 28.7 %, что дает значительную экономическую выгоду при ведении закладочных работ.

Зола-унос с низким содержанием кальция, закладочная цементная смесь, замена связующего материала, активация, прочность на одноосное сжатие, экономическая оценка

DOI: 10.15372/FTPRPI20240112

EDN: GLRENX

Закладка выработанных пространств цементной смесью — распространенный метод поддержания налегающих пород на современных шахтах [1, 2]. В качестве связующего материала для повышения механических свойств закладочного массива в таких смесях применяется портландцемент. Он обладает универсальными технологическими и эксплуатационными свойствами, однако промышленность сталкивается с дефицитом портландцемента и дороговизной его производства. Около 25 % от общих затрат горнодобывающего предприятия приходятся на закладочные работы, 75 % из которых — на связующий материал при использовании портландцемента [3, 4]. Решением указанных проблем может стать использование физически или химически активированных промышленных отходов в качестве заменителя портландцемента в закладочных материалах [5–8]. Альтернативные цементные материалы способны не только снижать затраты на закладочные работы, но и повышать механические свойства закладочного массива. В последние десятилетия изучалась замена цемента высокоактивными отходами: доменным шлаком [9–13] и золой-уносом с высоким содержанием кальция [14–16], которые часто применяются в подземных шахтах. Использование золы-уноса с низким содержанием кальция ограничено для замены портландцемента из-за низкой активности. Ее можно увели-

чить методами механической или химической активации [17–19]. Однако они не всегда применимы для условий подземных шахт из-за расстояний транспортировки, условий выдержки и свойств хвостов обогащения.

В настоящей работе рассматривается снижение затрат на закладочные работы на медно-рудной шахте Zijinshan (Китай) за счет частичной замены портландцемента на золу-унос с низким содержанием кальция в составе связующего материала. Предполагаемая к использованию зола-унос нуждалась в активации. В данной работе активация выполнялась механическим и химическим методами, затем осуществлялась частичная замена портландцемента на активированную золу-унос. Исследовалось влияние активации золы-уноса на прочность образцов закладочной смеси и определялась оптимальная доля золы в составе связующего материала, обеспечивающая снижение затрат на закладочные работы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования использовались следующие материалы: хвосты обогащения; портландцемент; зола-унос с низким содержанием кальция; активатор; техническая вода. Образцы золы-уноса получены от ТЭЦ, расположенной на западе провинции Фуцзянь. Ее химический состав следующий, вес. %: Na_2O — 1.7; MgO — 3.3; Al_2O_3 — 19.6; SiO_2 — 54.6; SO_3 — 1.2; K_2O — 1.4; CaO — 6.4; TiO_2 — 1.2; Fe_2O_3 — 10.5. На рис. 1а представлена микроморфологическая структура, на рис. 1б — фазовый состав образцов золы-уноса.

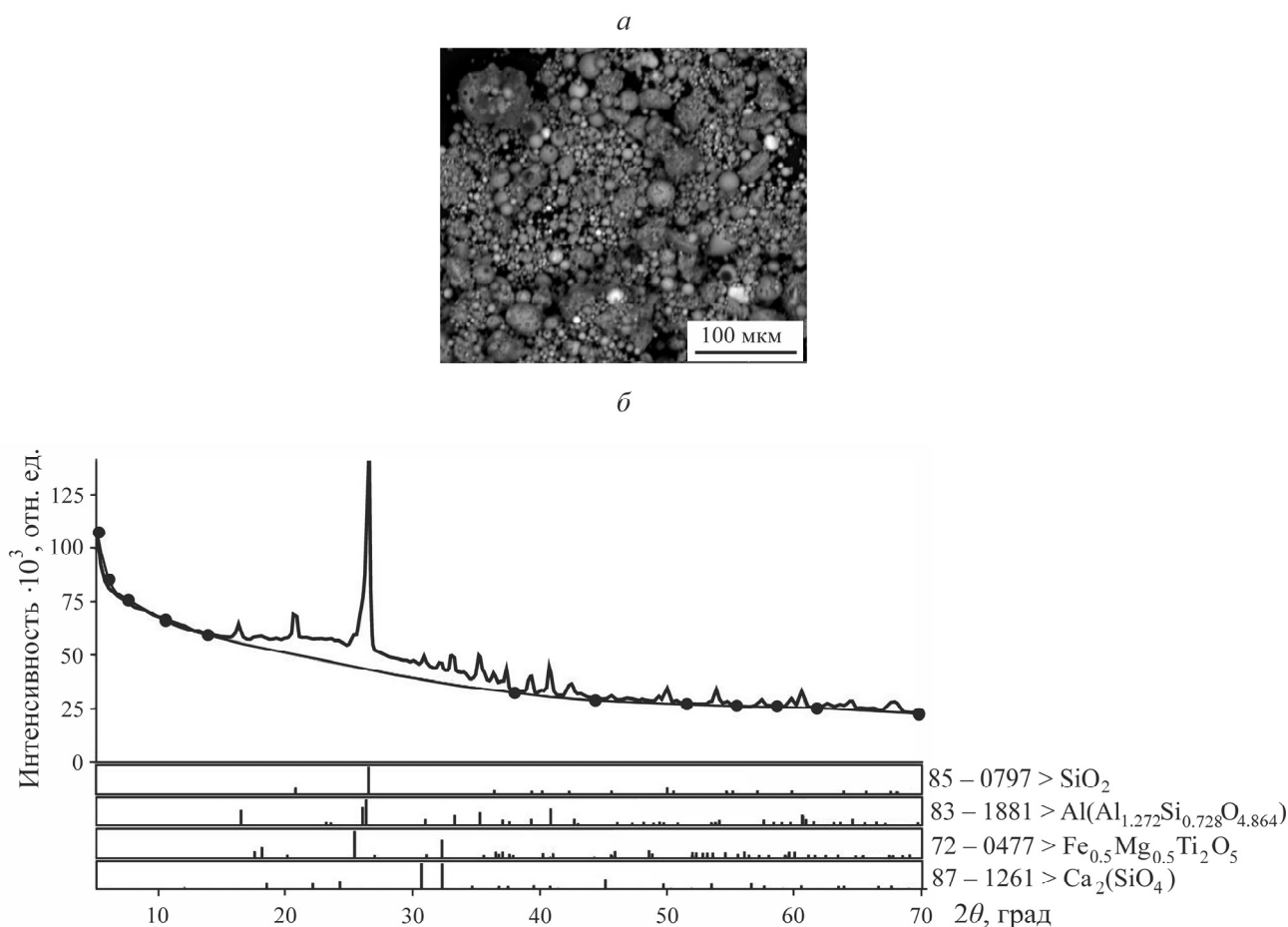


Рис. 1. SEM-изображение образца золы-уноса (а) и его рентгенограмма (б)

Содержание SiO_2 и Al_2O_3 в материале золы-уноса составляет 54.6 и 19.6 % соответственно, CaO — 6.4 %. Основные кристаллические фазы — кварц, муллит и силикат кальция. Соотношение между кристаллическими (48.8 %) и некристаллическими фазами (51.2 %) рассчитано на основе результатов рентгеновской дифракции. Это означает, что при гидратации некристаллическая фаза обеспечит потенциальную активацию, несмотря на низкое содержание кальция [20]. На SEM-изображениях видно, что большая часть частиц золы имеет сферическую форму (рис. 1а).

Активация золы-уноса осуществлялась в процессе ее измельчения в шаровой мельнице вместе с ускорителем химической реакции относительно общей массы золы 0, 3, 5, 6 и 10 %. Затем с помощью лазерного анализатора измерялся средний размер частиц смеси золы-уноса и активатора, который составил 10.8 мкм.

Цель экспериментальных исследований — получение оптимального состава высокопрочного связующего материала при частичной замене портландцемента на золу-унос. На первом этапе происходила подготовка смеси связующего материала (В) и хвостов обогащения (Х) в соотношениях В/Х = 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6, 1 : 8 и 1 : 10, на втором — в смесь вводилась активированная зола-унос для частичной замены портландцемента. Далее в нее добавлялась вода, после чего все перемешивалось 10 мин в шнековом смесителе до получения требуемой цементной закладки. Доля твердого вещества в смеси поддерживалась на уровне 75 %. На третьем этапе закладочная смесь заливалась в кубические формы размером $70 \times 70 \times 70$ мм, которые выдерживались в специальных камерах 7 и 28 сут при температуре 20 °С и относительной влажности 95 %.

Для определения твердых фаз золы-уноса и продуктов гидратации в образцах закладочной смеси выполнялся анализ рентгеновской дифракции (XRD) с шагом $2\theta = 0.02^\circ$ в диапазоне $5 - 80^\circ$ на установке PANalytical X'pert (Philips), оснащенной медным анодом. Микроструктурные характеристики золы-уноса и образцов закладочной смеси исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM). Образцы покрывались углеродом и изучались на электронном сканирующем микроскопе Quanta 650 со встроенным анализатором энергодисперсионного спектра. На цифровой нагрузочной установке со способностью к нагружению до 10 кН рассчитывалась прочность на одноосное сжатие кубических образцов с выдержкой 7 и 28 сут. Перед испытанием образцов на прочность их поверхности полировали. Все измерения проводили 3 раза, в качестве окончательных принимались средние значения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты изучения прочности на сжатие образцов цементного закладочного материала при использовании неактивированной золы-уноса. При частичной замене портландцемента золой прочность образцов закладочной смеси составила 1.2 (7 сут) и 1.9 МПа (28 сут). Прочность этих образцов на сжатие близка к показателям закладочной смеси, в которой в качестве связующего материала применялся только портландцемент при том же соотношении связующего материала к хвостам. Установлено, что неактивированная зола-унос с низким содержанием кальция обладает незначительной пуццолановой реакцией и не повышает прочность закладочной смеси. Пуццолановую реакцию золы можно повысить путем физической или химической активации.

ТАБЛИЦА 1. Прочность образцов закладочной смеси с разным составом связующего материала

Образец	Связующий материал, объем %		В / X	Доля твердого вещества, %	Прочность на сжатие, МПа	
	Портландцемент	Неактивированная зола-унос			Выдержка 7 сут	Выдержка 28 сут
FCL-0	100	0	1 : 8	75	1.1	1.8
FCL-1	76	24			1.2	1.9

Исследовалось влияние добавления химического активатора в процессе механической обработки. В табл. 2 приведены прочности на сжатие образцов закладочной смеси с активированной золой-уносом после выдержки 28 сут. Самая высокая прочность установлена у образца FCL-4 (4.8 МПа), т. е. наибольшие прочностные свойства могут достигаться при добавлении 5 % активатора от общей массы золы-уноса.

ТАБЛИЦА 2. Прочность образцов закладочной смеси в зависимости от количества активатора в составе золы-уноса

Образец	Соотношение портландцемента к золе-уносу, %	Активированная зола-унос, объем %		В / X	Доля твердого вещества, %	Прочность на сжатие, МПа
		Зола-унос	Активатор			
FCL-2	67.7 : 32.3	100	0	1 : 5	75	3.7
FCL-3		97	3			4.1
FCL-4		95	5			4.8
FCL-5		94	6			4.4
FCL-6		90	10			4.2

В табл. 3 приведены результаты испытаний с разными долями золы-уноса в составе связующего материала (активированная смесь содержит 95 % золы-уноса и 5 % активатора).

ТАБЛИЦА 3. Пропорции приготовления образцов закладочной смеси с разным содержанием активированной золы-уноса

Образец	Связующий материал, объем %		В / X	Доля твердого вещества, %
	Портландцемент	Активированная зола-унос		
FC-1	100.0	0.0	1 : 6	75
FC-2	76.9	23.1		
FC-3	76.2	23.8		
FC-4	70.2	29.8		
FC-5	57.7	42.3		
FC-6	52.1	47.9		

На рис. 2 показано влияние на прочность образцов замены портландцемента золой-уносом с содержанием активатора 5 %. Выявлено, что добавление активированной золы-уноса повышает прочность образцов закладочной смеси на сжатие. При доле золы-уноса в составе связующего материала 29.8 % прочность образца FC-4 после выдержки 28 сут составила 3.9 МПа, что в 1.95 раза превышает прочность образца FC-1, изготовленного без добавления золы-уноса при тех же условиях. Прочность других образцов ниже 3.9 МПа, однако их прочность превышает прочность образца FC-1. Это свидетельствует о том, что наиболее оптимальная доля активированной золы-уноса в составе связующего материала равна 29.8 %.

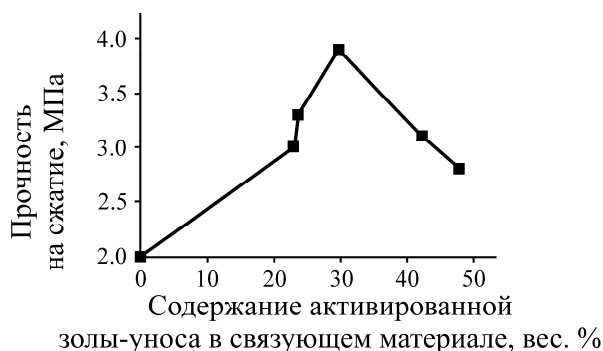


Рис. 2. Зависимость прочности от доли активированной золы-уноса при выдержке образцов 28 сут

Исследованы разные соотношения связующего материала к хвостам В/Х при доле твердого вещества в пульпе 75.0 %. Одна группа (FC) образцов содержала портландцемент 70.2 %, активированную золу-унос 29.8 %, другая (С) — портландцемент 100 %. Из рис. 3 видно, что при выдержке 28 сут образцы с активированной золой-уносом имеют большую прочность, чем без нее. Прочность образцов с долей активированной золы-уноса в составе связующего материала 29.8 % больше прочности образцов с одиначным содержанием портландцемента на 156, 143, 122 % при В/Х = 1 : 4, 1 : 6, 1 : 10 соответственно.

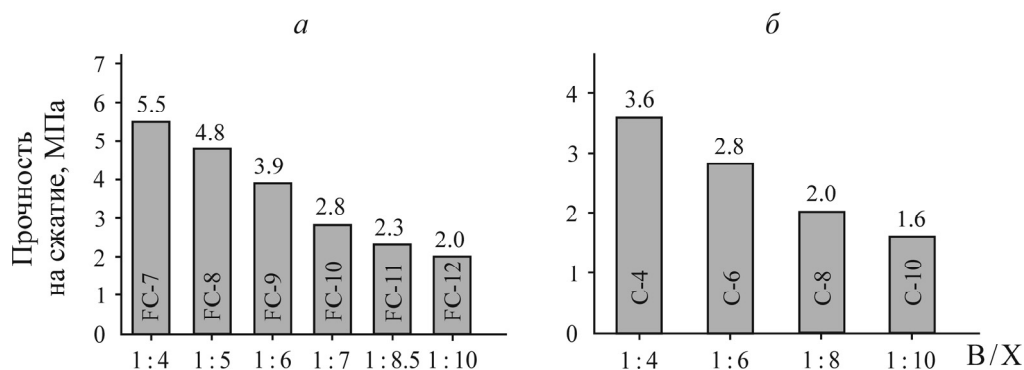


Рис. 3. Сравнение прочности образцов с добавлением активированной золы-уноса (а) и без нее (б) при разных В/Х и выдержке 28 сут

Согласно требованиям закладочных работ в шахте Zijinshan, после выдержки 28 сут прочность закладочного массива должна быть не менее 2.5 МПа, т. е. соотношение В/Х должно составлять 1 : 6 или более при одиначном содержании портландцемента. При частичной замене портландцемента на активированную золу-унос соотношение В/Х уменьшается до 1 : 7. Следовательно, применение активированной золы-уноса в составе связующего материала позволит снизить потребление портландцемента и уменьшить затраты на подземные закладочные работы.

Для изучения гидратации образцов закладочной смеси выполнен XRD- и SEM-анализ. После гидратации закладочной смеси с активированной золой-уносом образуются новые дифракционные пики, формирующие хорошо распределенную цементную матрицу из портландцемента и активированной золы-уноса (рис. 4). XRD-анализ показал, что эти новые фазы образуют эттрингит (AFt), гидрат силиката кальция (C – S – H) и гидросиликат алюминия (A – S – H).

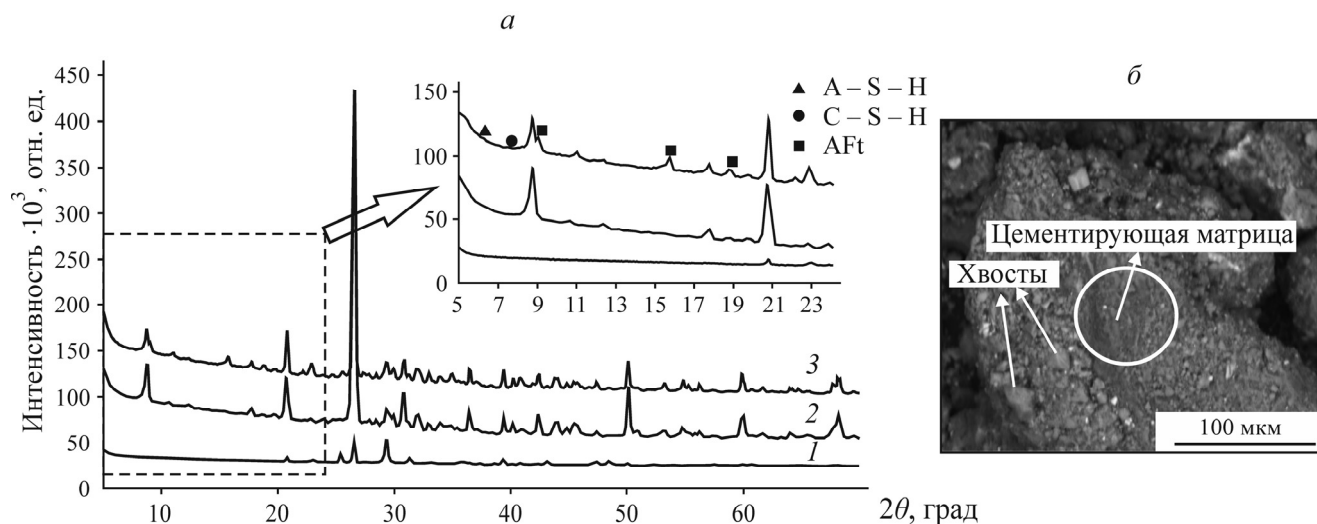
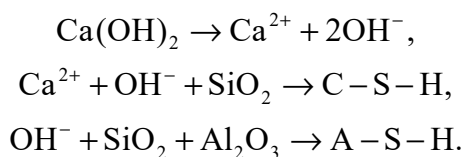


Рис. 4. Рентгенограмма (а) золы-уноса (1), хвостов (2), образцов закладочной смеси (3) и SEM-изображение образца закладочной смеси (б)

Полученные данные позволили подробно изучить гидратацию образцов закладки. После механической и химической модификации пуццолановая активность золы-уноса значительно увеличилась. Вещества, содержащие SiO_2 и Al_2O_3 , вступали в реакцию с щелочными активаторами, образуя продукты цементации, например C-S-H . Химические реакции между активированной золой-уносом и портландцементом можно записать как



Реакция трикальция алюмината с трикальцием сульфата в портландцементе приводит к образованию этtringита [21]:



Зола-унос состоит из множества кристаллических веществ [22]. В процессе химической реакции образуется силикат алюминия (A-S) с высоким содержанием кремния. Химический активатор (гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$) запускает гидратацию других составляющих золы (Al_2O_3 , SiO_2), приводя к выпадению в осадок гидрата силиката кальция (C-S-H) [23, 24]. Продукты гидратации заполняют поры в образцах закладочной смеси, повышая связность между частицами хвостов и увеличивая прочность образцов.

В табл. 4 представлены затраты на 1 м^3 закладочной смеси с активированной золой-уносом и без нее. Для сравнения выбран образец с долей портландцемента 70.2 % и золы-уноса 29.8 % в составе связующего материала, показавший максимальную прочность на сжатие. Общие затраты при использовании активированной золы-уноса составили 62.912 юань/т, что на ~ 25.3 юань/т меньше, чем при использовании только портландцемента. Частичная замена портландцемента позволяет снизить общее количество связующего материала на 12.5 %. Эти факторы приводят к общему снижению стоимости связующего материала без негативного влияния на механические свойства закладочной смеси и в целом способны значительно сократить общие затраты на подземные горнодобывающие операции.

ТАБЛИЦА 4. Затраты на приготовление 1 м³ закладочной смеси с разными связующими материалами

Связующий материал	Соотношение В/Х, обеспечивающее требуемую прочность (≥ 2.5 МПа)	Расход связующего материала, т/м ³	Затраты на портландцемент, юань/т	Затраты на активированную золу-унос, юань/т	Общие затраты, юань/м ³
Портландцемент 100.0 %	1 : 6	0.1961	88.245	0	88.245
Портландцемент 70.2 % + активированная зола-унос 29.8 %	1 : 7	Портландцемент 0.1205 Активированная зола-унос 0.0511	54.225	8.687	62.912

Примечание. Местная цена портландцемента — 450 юань/т; цена золы-уноса с активацией — 170 юань/т.

ВЫВОДЫ

В условиях меднорудной шахты Zijinshan (Китай) для достижения требуемой прочности на сжатие закладочного массива доля золы-уноса в составе связующего материала должна составлять 29.8 %, при этом соотношение В/Х может уменьшиться с 1 : 6 до 1 : 7. Активированная зола-унос в составе связующего материала снижает количество микродефектов в образцах смеси. Заполнение пор продуктами гидратации повышает связность между частицами хвостов, приводя к увеличению прочности образцов на сжатие. Применение активированной золы-уноса позволяет снизить расходы на связующий материал на 12.5 % и общие расходы на приготовление закладочной смеси на 28.7 %. Это способствует повышению общей экономической эффективности закладочных работ.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Государственной главной лаборатории по использованию бедных золотых руд (Китай).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Qi C. C. and Fourie A. Cemented paste backfill for mineral tailings management: review and future perspectives, Miner. Eng., 2019, Vol. 144. — P. 1–21.
2. Fall M., Benzaazoua M., and Ouellet S. Experimental characterization of the influence of tailings fineness and density on the quality of cemented paste backfill, Miner. Eng., 2005, Vol. 18. — P. 41–44.
3. Wang Q. Y., Wang H. L., and Ren X. Y. The issues of mine backfill and the low-cost backfill technique, Min. R & D, 2016, Vol. 36. — P. 42–44.
4. Fall M. and Benzaazoua M. Modeling the effect of sulphate on strength development of paste backfill and binder mixture optimization, Cement Concrete Res., 2005, Vol. 35. — P. 301–314.
5. Hossein M., Tahira M. M., and Sayyed M. I. Strength and transport properties of concrete composites incorporating waste carpet fibres and palm oil fuel ash, J. Build. Eng., 2018, Vol. 20. — P. 156–165.
6. Daniel A. J., Sivakamasundari S., and Nishanth A. Study on partial replacement of silica fume based geopolymers concrete beam behavior under torsion, Procedia Eng., 2017, Vol. 173. — P. 732–739.
7. Marvila M. T., Azevedo A. R. G. D., Oliveira L. B. D., Xavier G. C., and Vieira C. M. F. Mechanical, physical and durability properties of activated alkali cement based on blast furnace slag as a function of % Na₂O, Case Stud. Constr. Mater., 2021, Vol. 15. — P. 1–12.

8. **EwgrEl-Gamal S. M. A., Amin M. S., and Ramadan M.** Hydration characteristics and compressive strength of hardened cement pastes containing nano-metakaolin, *HBRC J.*, 2017, Vol. 13. — P. 114–121.
9. **Lübeck A., Gastaldini A. L. G., Barin D. S., and Siqueira H. C.** Compressive strength and electrical properties of concrete with white Portland cement and blast-furnace slag, *Cement Concrete Comp.*, 2012, Vol. 34. — P. 392–399.
10. **Sajedi F.** Mechanical activation of cement-slag mortars, *Constr. Build. Mater.*, 2012, Vol. 26. — P. 41–48.
11. **Escalante J. I., Gómez L. Y., Johal K. K., Mendoza G., and Méndez J.** Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions, *Cement Concrete Res.*, 2001, Vol. 31. — P. 1403–1409.
12. **Mashifana T. and Sithole T.** Clean production of sustainable backfill material from waste gold tailings and slag, *J. Clean. Prod.*, 2021, Vol. 308. — P. 1–12.
13. **Min C. D., Shi Y., and Liu Z. X.** Properties of cemented phosphogypsum (PG) backfill in case of partially substitution of composite Portland cement by ground granulated blast furnace slag, *Constr. Build. Mater.*, 2021, Vol. 305. — P. 1–9.
14. **Liu L., Ruan S. S., Qi C. C., Zhang B., Tu B. B., Yang Q., and K. Song I. I. L.** Co-disposal of magnesium slag and high-calcium fly ash as cementitious materials in backfill, *J. Clean. Prod.*, 2021, Vol. 279. — P. 1–13.
15. **Chindaprasirt P., Chareerat T., Hatanaka S., and Cao T.** High-strength geopolymer using fine high-calcium fly ash, *J. Mater. Civil. Eng.*, 2011, Vol. 23. — P. 264–270.
16. **Chindaprasirt P., Silva P. D., Sagoe-Crentsil K., and Hanjitsuwan S.** Effect of SiO_2 and Al_2O_3 on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems, *J. Mater. Sci.*, 2012, Vol. 47. — P. 4876–4883.
17. **Fernández-Jiménez A., Garcia-Lodeiro I., Maltseva O., and Palomo A.** Mechanical-chemical activation of coal fly ashes: An effective way for recycling and make cementitious materials, *Front. Mater.*, 2019, Vol. 6. — P. 1–12.
18. **Fu X. R., Li Q., Zhai J. P., Sheng G. H., and Li F. H.** The physical-chemical characterization of mechanically-treated CFBC fly Ash, *Cement Concrete Comp.*, 2008, Vol. 30. — P. 220–226.
19. **Liu B. J., Shi J. Y., Liang H., Jiang J. Y., Yang Y. X., and He Z. H.** Synergistic enhancement of mechanical property of the high replacement low-calcium ultrafine fly ash blended cement paste by multiple chemical activators, *J. Build. Eng.*, 2020, Vol. 32. — P. 1–11.
20. **Zhu H. B., Gou H. X., Zhou H. Y., and Jiang Z. W.** Microscopic analysis of nano-modified fly ash by fluidized bed reactor-vapor deposition, *Constr. Build. Mater.*, 2020, Vol. 260. — P. 1–12.
21. **Bull A. J. and Fall M.** Thermally induced changes in metalloid leachability of cemented paste backfill that contains blast furnace slag, *Miner. Eng.*, 2020, Vol. 156. — P. 1–12.
22. **Aughenbaugh K. L., Stutzman P., and Juenger M. C. G.** Identifying glass compositions in fly ash, *Front. Mater.*, 2016, Vol. 3. — P. 1–10.
23. **Du Z. W., Chen S. J., Wang S., Liu R., Yao D. H., and Mitri H. S.** Influence of binder types and temperatures on the mechanical properties and microstructure of cemented paste backfill, *Adv. Civ. Eng.*, 2021, Vol. 6652176. — P. 1–10.
24. **Sun Q., Tian S., Sun Q. W., Li B., Cai C., Xia Y. J., Wei X., and Mu Q. W.** Preparation and microstructure of fly ash geopolymer paste backfill materia, *J. Clean. Prod.*, 2019, Vol. 225. — P. 376–390.

Поступила в редакцию 23/III 2023

После доработки 12/VI 2023

Принята к публикации 24/I 2024