

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

---

2024

№ 1

УДК 622.272

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

**Тао Сюй<sup>1</sup>, И Фу<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Фуцзяньский политехнический институт информационных технологий,*

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

<sup>2</sup>*Компания Zijin Mining Group Co., Ltd., провинция Фуцзянь, Китай*

Изучена частичная замена портландцемента на золу-унос с низким содержанием кальция при изготовлении закладочной смеси на металлургической 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. %:  $\text{Na}_2\text{O}$  — 1.7;  $\text{MgO}$  — 3.3;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 19.6;  $\text{SiO}_2$  — 54.6;  $\text{SO}_3$  — 1.2;  $\text{K}_2\text{O}$  — 1.4;  $\text{CaO}$  — 6.4;  $\text{TiO}_2$  — 1.2;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 10.5. На рис. 1 $a$  представлена микроморфологическая структура, на рис. 1 $b$  — фазовый состав образцов золы-уноса.

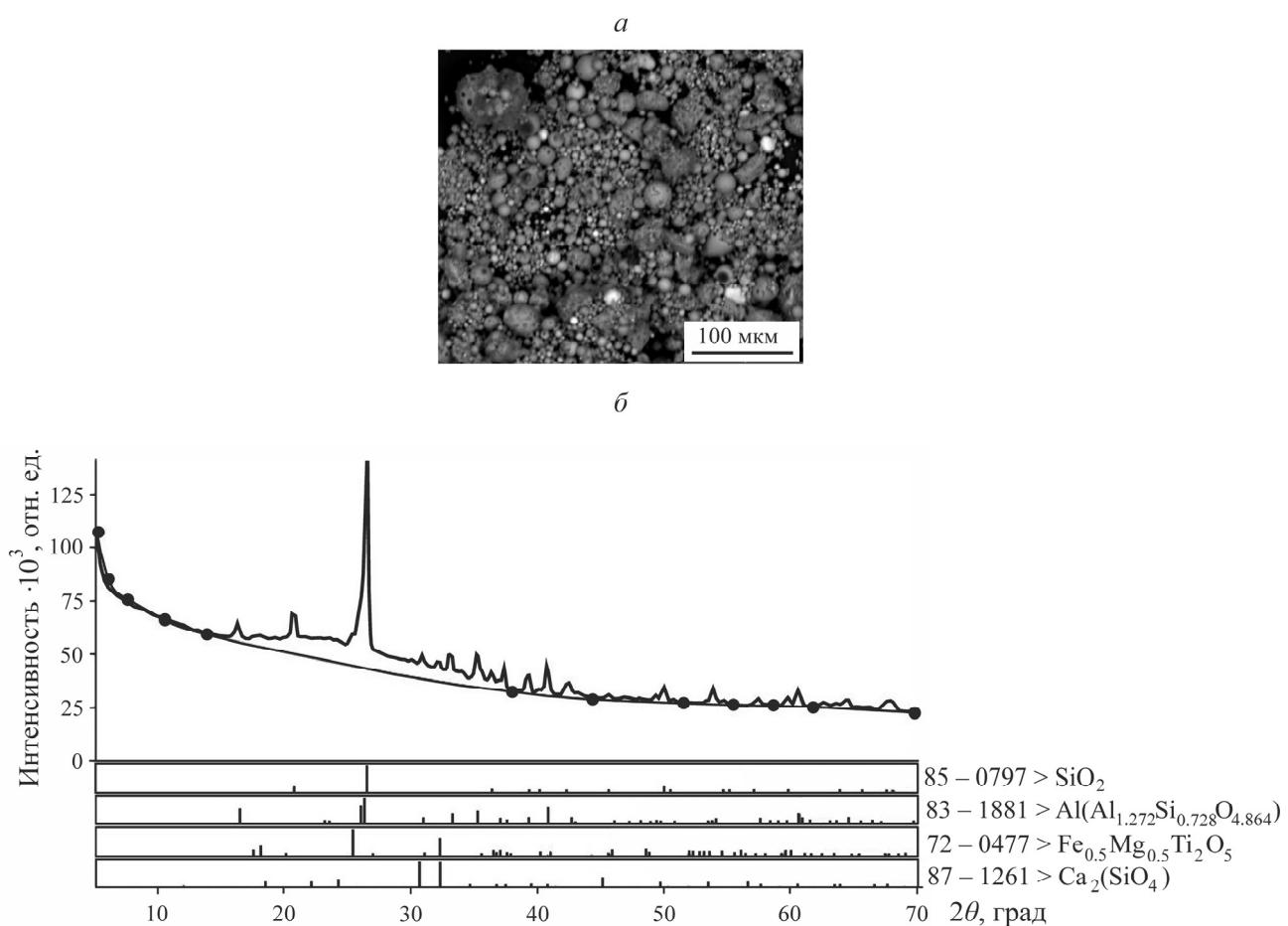


Рис. 1. SEM-изображение образца золы-уноса ( $a$ ) и его рентгенограмма ( $b$ )

Содержание  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в материале золы-уноса составляет 54.6 и 19.6 % соответственно,  $\text{CaO}$  — 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. 1a).

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 (B) и хвостов обогащения (X) в соотношениях  $B/X = 1:4, 1:5, 1:6, 1:8$  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  $20^\circ\text{C}$  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 пущолановой реакцией и не повышает прочность закладочной смеси. Пущолановую реакцию золы можно повысить путем физической или химической активации.

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

Образец	Связующий материал, объем %		B / 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 %		B / X	Доля твердого вещества, %	Прочность на сжатие, МПа
		Зола-унос	Активатор			
FCL-2		100	0			3.7
FCL-3		97	3			4.1
FCL-4	67.7 : 32.3	95	5	1 : 5	75	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 %		B / X	Доля твердого вещества, %
	Портландцемент	Активированная зола-унос		
FC-1	100.0	0.0		
FC-2	76.9	23.1		
FC-3	76.2	23.8		
FC-4	70.2	29.8	1 : 6	75
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 %.

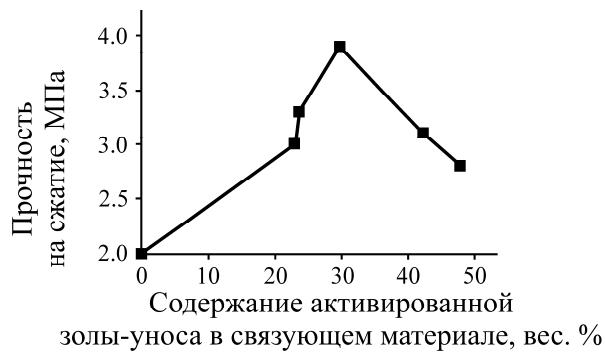


Рис. 2. Зависимость прочности от доли активированной золы-уноса при выдержке образцов 28 сут

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 (C) — 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-уносом в составе связующего материала 29.8 % больше прочности образцов с одиночным содержанием портландцемента на 156, 143, 122 % при В / Х = 1 : 4, 1 : 6, 1 : 10 соответственно.

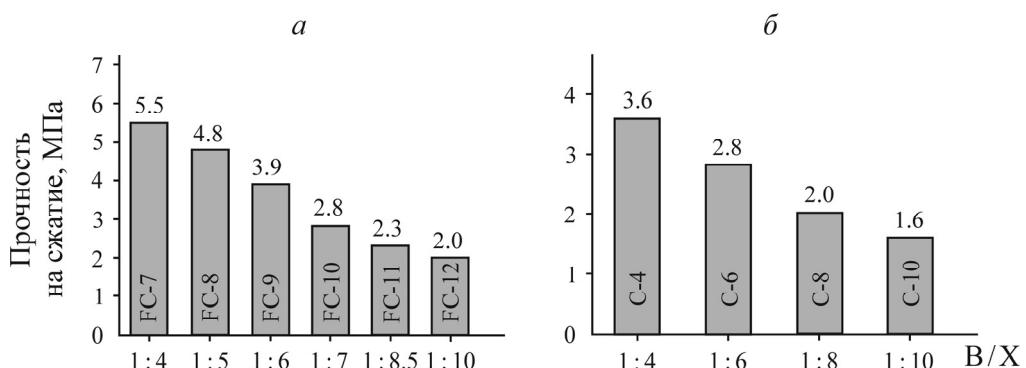


Рис. 3. Сравнение прочности образцов с добавлением активированной золы-уноса (а) и без нее (б) при разных В / Х и выдержке 28 сут

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 одиночном 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 эттингит (AFt), гидрат силиката кальция (C – S – H) и гидросиликат алюминия (A – S – H).

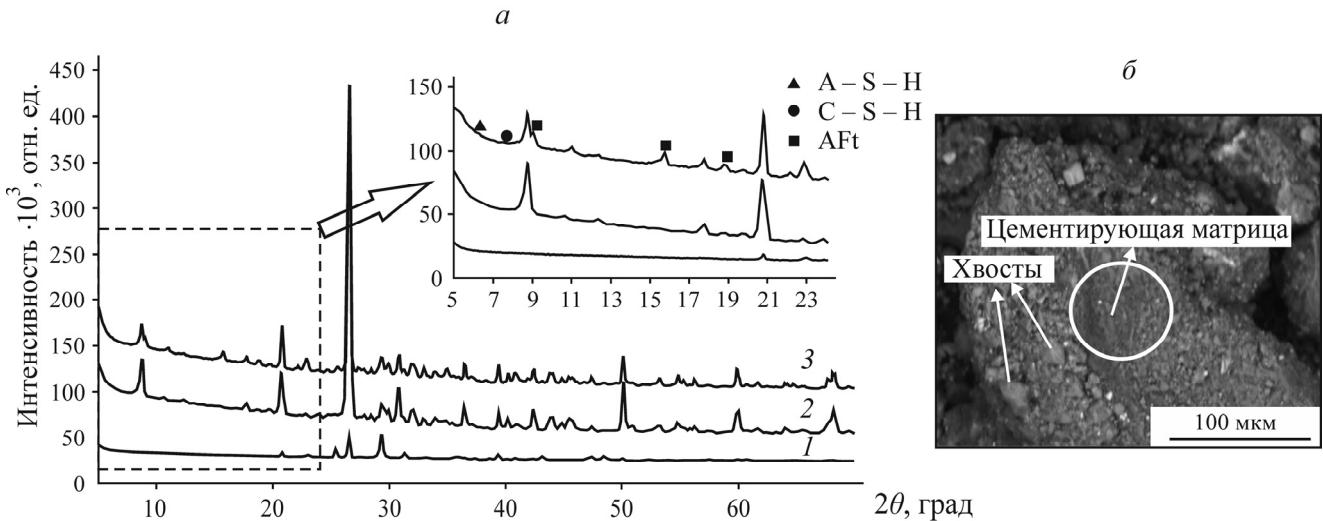
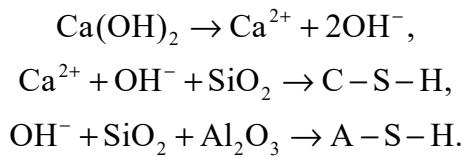


Рис. 4. Рентгенограмма (а) золы-уноса (1), хвостов (2), образцов закладочной смеси (3) и SEM-изображение образца закладочной смеси (б)

Полученные данные позволили подробно изучить гидратацию образцов закладки. После механической и химической модификации пущолановая активность золы-уноса значительно увеличилась. Вещества, содержащие  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вступали в реакцию с щелочными активаторами, образуя продукты цементации, например  $\text{C-S-H}$ . 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 ( $\text{A-S}$ ) с высоким содержанием кремния. Химический активатор (гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) запускает гидратацию других составляющих золы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), приводя к выпадению в осадок гидрата силиката кальция ( $\text{C-S-H}$ ) [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<sup>3</sup> 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 м<sup>3</sup> закладочной смеси с разными связующими материалами

Связующий материал	Соотношение В/Х, обеспечивающее требуемую прочность ( $\geq 2.5$ МПа)	Расход связующего материала, т/м <sup>3</sup>	Затраты на портландцемент, юань/т	Затраты на активированную золу-унос, юань/т	Общие затраты, юань/м <sup>3</sup>
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

П р и м е ч а н и е. 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 % Na<sub>2</sub>O, 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  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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