

## ПОВЫШЕНИЕ ВОДОСТОЙКОСТИ МАГНЕЗИАЛЬНОГО КАМНЯ ДЛЯ ТВЕРДЕЮЩИХ ЗАКЛАДОЧНЫХ СМЕСЕЙ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ДОЛОМИТОВ

Г.Ф. Аверина<sup>1</sup>, А.В. Катасонова<sup>2</sup>, В.В. Зимич<sup>1</sup>, Т.Н. Черных<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

<sup>2</sup> ООО «БАСФ», г. Москва

Рассмотрена перспектива использования магнезиальных вяжущих на основе отходов горнодобывающей промышленности в качестве альтернативного материала для производства закладочных смесей. Показаны основные преимущества таких смесей по сравнению с известными портландцементными составами. Установлено, что низкая водостойкость магнезиального вяжущего препятствует его применению в данной области. Исследуются пути повышения водостойкости магнезиального вяжущего из техногенных доломитов с целью создания на его основе качественной закладочной смеси. Исследовано влияние различных минеральных добавок на свойства доломитового камня. Проведен сравнительный анализ прочности и водостойкости полученного доломитового камня с данными добавками. Методом рентгенографического анализа исследован фазовый состав полученных композиций. Установлено влияние добавок на водостойкость и равномерность изменения объема при твердении доломитового камня. По результатам исследований выбрана наиболее эффективная добавка – никелевый шлак и наилучшая ее дозировка для получения доломитового вяжущего, соответствующего требованиям, предъявляемым к водостойкости закладочных смесей.

*Ключевые слова:* закладные строительные смеси, доломитовое вяжущее, фазовый состав, прочность, водостойкость.

Бурное развитие промышленности во всех странах мира поставило перед человечеством острую проблему охраны окружающей природной среды. Только по Челябинской области за последние 10 лет было ликвидировано большое количество горнодобывающих предприятий, вследствие чего на территории области оказалось большое количество заброшенных шахт.

Заброшенные шахты ликвидированных горных предприятий оказывают неблагоприятное воздействие на окружающую среду вызывая: деформации земной поверхности; просадки зданий и сооружений, находящихся в районе ведения горных работ; загрязнение водных бассейнов в результате смешивания поверхностных вод с шахтными и карьерными; загрязнение воздушных бассейнов за счет выделяющихся рудничных газов; ухудшение качества геологической среды за счет продолжения геомеханических и геофизических процессов в недрах после прекращения горных работ.

Поэтому ликвидация заброшенных шахт горных предприятий должна сопровождаться специальными мероприятиями по предотвращению их неблагоприятного воздействия на окружающую среду.

Согласно «Правилам безопасности в угольных шахтах» при ликвидации вертикального ство-

ла требуется полное его заполнения негорючим, водостойким, нерастворимым и нетоксичным материалом. Этим требованиям должна отвечать любая закладочная смесь, применяемая для заполнения выработанных пространств. Кроме того, закладочная смесь должна быть энергоэффективной и недорогой [10].

Установлено, что на данный момент составы твердеющих закладочных смесей, используемых на отечественных и зарубежных рудниках, практически все разработаны на цементных или известковых вяжущих [2, 4]. Помимо повышенной стоимости таких закладочных смесей, спорным моментом также является их эффективность, так как подземные воды часто содержат значительное количество растворимых в них кислот или солей, приводящих, например, к выщелачиванию цементного камня. Поэтому вопросы эффективности и стоимости таких смесей в настоящее время актуальны.

Одним из путей решения вопросов экономии и эффективности закладочных материалов является применение закладочных смесей на основе доломитового вяжущего, производимого из широко распространенных и почти не востребуемых доломитов в Челябинской области. Материалы на основе доломитового вяжущего обладают высокой

технологичностью, быстрым набором прочности без тепловой обработки, беспыльностью, высокой стойкостью [9]. Технология их производства энергоэффективна, так как температура получения вяжущего из доломитов составляет 600...650 °С (для сравнения у портландцементного клинкера – 1350...1400 °С [1]). Кроме того, при использовании закладочных смесей на основе доломита будет достигнут значительный экологический эффект за счет утилизации некондиционного доломита уже добытого и складированного в отвалах.

Однако одной из главных причин, сдерживающих применение магнезиального вяжущего для закладочных работ, является его низкая водостойкость, что недопустимо в соответствии с «Правилами безопасности в угольных шахтах».

Таким образом, целью данного исследования является увеличение водостойкости магнезиального камня для твердеющих закладочных смесей на основе некондиционных доломитов.

Основная задача для достижения данной цели состоит в изучении свойств доломитового вяжущего с разными добавками, а также в выборе наиболее эффективной добавки и ее дозировок для обеспечения максимально возможного повышения водостойкости магнезиального камня.

Низкая водостойкость магнезиального вяжущего объясняется фазовым составом камня, включающим оксигидрохлориды магния, которые склонны к гидролизу под действием воды. Гидролиз магнезиального камня можно замедлить прямой защитой изделий от воды или формированием структуры из водостойких гидратных составляющих [3, 5].

Наиболее перспективным для повышения водостойкости магнезиального камня является применение гидравлических добавок в виде портландцемента, микрокремнезема, шлаков – доменного гранулированного, медеплавильного, никелевого и так далее, а также зол ТЭЦ и других видов минеральных добавок. Тонкодисперсные гидравлические добавки приводят к образованию в маг-

незиальном камне водостойких гидросиликатов-магния. Эти добавки вводят в количестве от 5 до 20% от массы магнезиального вяжущего и в результате водостойкость получаемого камня увеличивается, а коэффициент размягчения достигает 0,75 [7, 8].

Предварительный эксперимент проводился с целью выявления наиболее эффективной добавки, повышающей водостойкость и прочность доломитового вяжущего. Образцы изготавливали с применением добавок никелевого шлака и сидерита, в качестве затворителя использовали водный раствор бишофита ( $MgCl_2$ ) плотностью 1,2 г/см<sup>3</sup>. Эксперимент проводили на тесте вяжущего нормальной густоты. Для оценки неравномерности изменения объема образцов были изготовлены образцы-лепешки, которые через сутки твердения были помещены в воду на 24 часа, после чего определяли наличие трещин.

Сравнительные диаграммы прочностей образцов с разными добавками в 28 суток в сухом состоянии приведены на рис. 1, диаграммы коэффициентов размягчения в 28 суток на рис. 2.

Наибольший коэффициент размягчения и прочность имеет магнезиальный камень с добавкой никелевого шлака в количестве 20 % от массы вяжущего. Полученные показатели прочности в сухом состоянии превзошли показатели бездобавочного магнезиального камня на 13,3 %.

Таким образом, применение добавки никелевого шлака в количестве 20 % обеспечит закладочным смесям на основе доломитового вяжущего высокие показатели прочности и водостойкости.

Введение добавки никелевого шлака позволяет добиться повышения водостойкости магнезиального камня до требуемого уровня путем образования в его структуре водостойких соединений. На рис. 3 представлена рентгенограмма вяжущего с добавкой никелевого шлака в количестве 20 %, на которой видно образование большого количества водостойких гидросиликатов магния и железа [6].

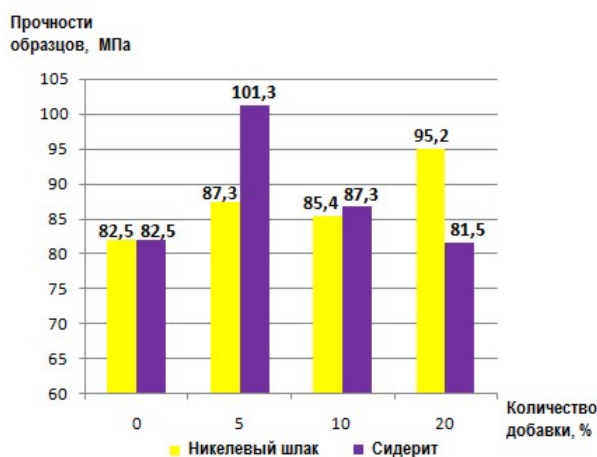


Рис. 1. Прочность при сжатии сухих образцов в 28 суток с никелевым шлаком и сидеритом

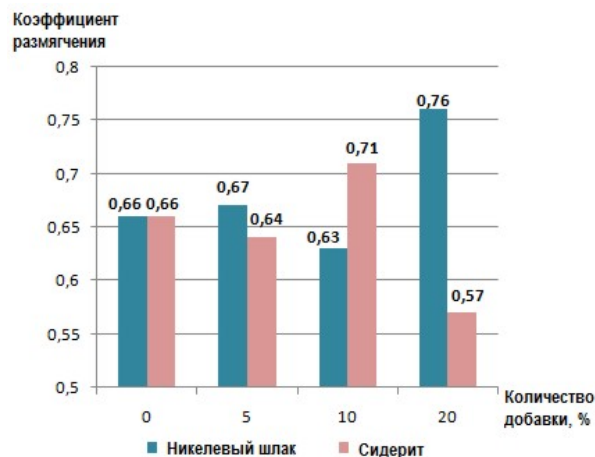


Рис. 2. Коэффициенты размягчения образцов в 28 суток с никелевым шлаком и сидеритом

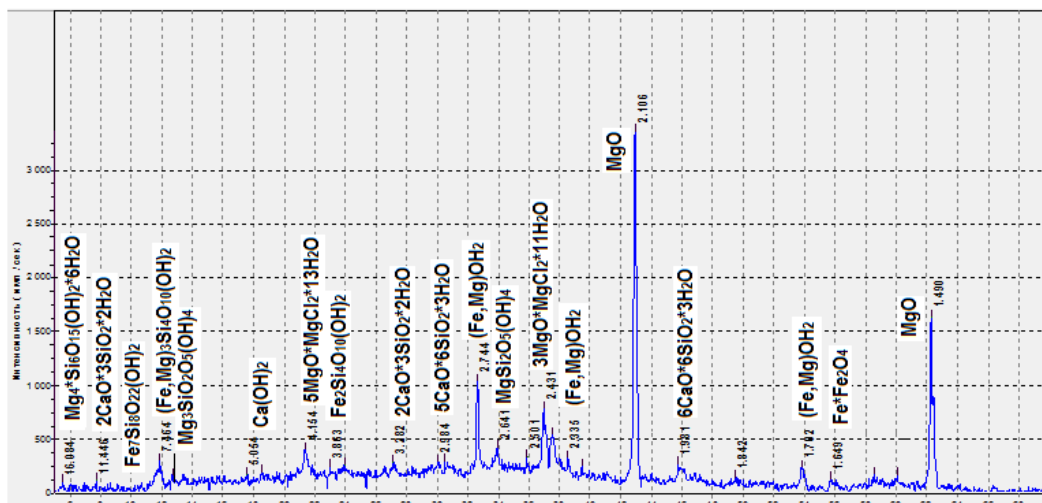


Рис. 3. Рентгенограмма камня магниального вяжущего с добавкой никелевого шлака в количестве 20 % от массы вяжущего



Рис. 4. Образцы «лепешки» с добавкой никелевого шлака 20 %

Помимо того, что магниальный камень с добавкой никелевого шлака имеет повышенные прочностные характеристики и коэффициенты размягчения, на образцах-лепешках не наблюдалось появление трещин, что говорит о равномерном изменении объема магниального камня с этой добавкой при твердении (рис. 4).

Образцы-кубы с добавкой сидерита (10 % и 20 % добавки) в водонасыщенном состоянии расстрескались.

По результатам эксперимента установлено, что наиболее эффективной добавкой, способствующей повышению водостойкости доломитового вяжущего, является никелевый шлак.

Введение этой добавки в количестве 20 % от массы вяжущего, повышает прочность на 13,3 %, по сравнению с бездобавочным составом и увеличивает коэффициент размягчения до 0,75, что соответствует требованиям, предъявляемым к водостойкости закладочной смеси.

Повышение водостойкости связано с образованием в магниальном камне гидросиликатов магния и железа.

Таким образом, при использовании в качестве добавки никелевого шлака становится возможным использование многотоннажных отходов добычи магниальных горных пород в качестве вяжущего для закладочных смесей. Эффективное использование таких отходов позволит значительно снизить экологическую нагрузку, как за счет утилизации отвалов, так и путем ликвидации выработанных шахт.

### Литература

- ГОСТ 1216-87. Порошки магниальные каустические. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 20 с.
- Бронникова, Д.М. Закладочные работы в шахтах: справочник / Д.М. Бронникова, М.Н. Цыганова. – М.: Недра, 1989. – 400 с.

3. Кузнецов, А.М. Производство каустического магнезита / А.М. Кузнецов. – М.: 1948. – 210 с.

4. Цыгалов, М.Н. Подземная разработка с высокой полнотой извлечения руд / М.Н. Цыгалов. – М.: Недра, 1985. – 272 с.

5. Шелягин, В.В. Магнезиальный цемент (сырье, технология получения и свойства) / В.В. Шелягин. – СПб.: Проспект науки, 2006. – 206 с.

6. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.

7. Крамар, Л.Я. Особенности твердения магнезиального вяжущего / Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных,

Б.Я. Трофимов // Цемент и его применение. – 2006. – № 5–6.

8. Гришина, М.Н. Получение водостойких магнезиальных вяжущих с использованием местного сырья и отходов промышленности: автореф. ... канд. техн. наук / М.Н. Гришина. – Барнаул, 1998. – 21 с.

9. Вайвад, А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества / А.Я. Вайвад. – Рига: Наука, 1971. – 315 с.

10. Технологическая инструкция по производству закладочных работ на рудниках комбината «Ачполиметалл». – Л.: ВНИМИ, 1984. – 26 с.

**Аверина Галина Федоровна**, аспирант кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), toxigen28@gmail.com

**Катасонова Анна Владимировна**, инженер, инженер-технолог ООО «БАСФ» (Москва), office2310@mail.ru

**Зимич Вита Васильевна**, кандидат технических наук, доцент, преподаватель кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), vita2020@mail.ru

**Черных Тамара Николаевна**, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Строительные материалы», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), chernyh\_tn@mail.ru

*Поступила в редакцию 15 декабря 2015 г.*

DOI: 10.14529/build160205

## **IMPROVEMENT OF WATER RESISTANCE OF MAGNESIA STONE FOR HARDENING OF FILLING MIXTURES FROM MAN-MADE DOLOMITE**

**G.F. Averina**<sup>1</sup>, toxigen28@gmail.com

**A.V. Katasonova**<sup>2</sup>, office2310@mail.ru

**V.V. Zimich**<sup>1</sup>, vita2020@mail.ru

**T.N. Chernykh**<sup>1</sup>, chernyh\_tn@mail.ru

<sup>1</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

<sup>2</sup> BASF, Moscow, Russian Federation

The paper considers the applicability of magnesia binding materials on the basis of mining wastes as an alternative material for production of filling mixtures. The main advantages of such mixtures in comparison with well-known Portland cement mixtures are shown. It's found out that low water resistance of magnesia binding materials hampers its use in this field. The authors examine ways of improving water resistance of magnesia binding materials from man-made dolomite in order to create on its basis a qualitative filling mixture. The effect of various mineral admixtures on properties of dolomite is studied. The comparative analysis of strength and water resistance of the obtained dolomite with these additives is conducted. The phase constitution of the obtained compositions is examined with the help of X-ray analysis. The influence of additives on water resistance and regularity of dimensional change in case of dolomite hardening is determined. Based on the research results the most efficient admixture, i.e. nickel slag and its dosage for obtaining dolomite binders, which meet the requirements imposed for water resistance of filling mixtures, is chosen.

*Keywords: construction mix, dolomite binding material, phase constitution, reliability, water resistance.*

### References

1. GOST 1216-87. [Powders caustic magnesia]. Moscow, Standartinform Publ., 1990. 20 p. (in Russ.)
2. Bronnikova D.M., Cygalova M.N. *Zakladochnye raboty v shahtah* [Stowing operations at mines]. Moscow, Nedra Publ., 1989. 400 p.
3. Kuznecov A.M. *Proizvodstvo kausticheskogo magnezita* [Production of caustic magnesite]. Moscow, 1948. 210 p.
4. Cygalov M.N. *Podzemnaja razrabotka s vysokoj polnotoj izvlechenija rud* [Underground mining of ores with high completeness of extraction]. Moscow, Nedra Publ., 1985. 272 p.
5. Sheljagin V.V. *Magnezial'nyj cement (syr'e, tehnologija poluchenija i svojstva)* [Magnesia cement (raw materials, technology and properties)]. Saint Petersburg, «Prospekt nauki» Publ., 2006. 206 p.
6. Gorshkov V.S., Timashev V.V., Savel'ev V.G. *Metody fiziko-himicheskogo analiza vjzhushhih veshhestv* [Methods of physical and chemical analysis of binders]. Moscow, High school Publ., 1981. 335 p.
7. Kramar L.Ja, Chernyh T.N., Trofimov B.Ja. [Features hardened magnesia astringent]. *Cement and its application*, 2006, no. 5, pp. 58–61. (in Russ)
8. Grishina M.N. *Poluchenie vodostojkih magnezial'nyh vjzhushhih s is-pol'zovaniem mestnogo syr'ja i othodov promyshlennosti*. Avtoref. kand. diss. [Preparation of magnesia binders reconstituted using local raw materials and industrial wastes. Abstract of cand. diss.]. Barnaul, 1998. 21 p.
9. Vajvad A.Ja. *Magnezial'nye vjzhushhie veshhestva* [Magnesium binders]. Riga: Nauka Publ., 1971. 315 p.
10. *Tehnologicheskaja instrukcija po proizvodstvu zakladochnyh rabot na rudnikah kombinata "Achpolimetal"* [Technological instruction on production filling operations at the plant mines "Achpolimetal"]. Leningrad, VNIMI Publ., 1984, 26 p.

*Received 15 December 2015*

---

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Повышение водостойкости магнезиального камня для твердеющих закладочных смесей из техногенных доломитов / Г.Ф. Аверина, А.В. Катасонова, В.В. Зимич, Т.Н. Черных // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2016. – Т. 16, № 2. – С. 28–32. DOI: 10.14529/build160205

### FOR CITATION

Averina G.F., Katasonova A.V., Zimich V.V., Chernykh T.N. Improvement of Water Resistance of Magnesia Stone for Hardening of Filling Mixtures from Man-Made Dolomite. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction Engineering and Architecture*. 2016, vol. 16, no. 2, pp. 28–32. (in Russ.). DOI: 10.14529/build160205