

4. Чустугешев В.М., Кисляков В.Е. Добычный комплекс для разработки техногенных накоплений минерального сырья // Современные технологии освоения минеральных ресурсов: Сб. науч. трудов / Гос. образоват. учреждение «ГАЦМиЗ». Красноярск, 2003. С. 40–44.

УДК 691

В.И. Шишкин, И.С. Трубкин

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЖУЩИХ СВОЙСТВ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ В ТВЕРДЕЮЩЕЙ ЗАКЛАДКЕ ПОДЗЕМНЫХ РУДНИКОВ

В настоящее время отходы обогатительных фабрик используются для доизвлечения полезных компонентов и при ведении закладочных работ в качестве одного из компонентов сложного вяжущего или мелкого заполнителя. Однако не существует эффективных схем полной утилизации хвостов обогащения.

Известно применение хвостов обогатительных фабрик для закладки на рудниках с добавлением вяжущих веществ, орошением уложенных в очистное пространство хвостов кислотными водами или получением твердеющей закладки из обожженных хвостов. Известно использование хвостов обогатительных фабрик в качестве заполнителя на рудниках Канады, США, Финляндии, Японии, Австралии, Германии [1–10].

Текущие хвосты обогатительных фабрик представляют собой тонкодисперсную минеральную массу. Все рудные и нерудные минералы этой технологической группы хвостов находятся в первичном виде, без признаков окисления их поверхности. Постоянным спутником сульфидных медных минералов является пирит FeS_2 .

Пирит термически устойчив (до 800°C). Не растворяется в воде. Не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается кислотами-окислителями. Окисляется при прокаливании на воздухе. Поверхность пирита быстро окисляется, в результате чего образуется пленка гидроксида железа. Это особенно заметно в высокощелочной среде, создаваемой известью. Для активации пирита необходимо снять гидроксидную пленку с его поверхности, что достигается применением кислоты.

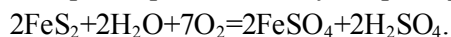
Процессы растворения частиц усиливаются при контакте между различными минералами. Объясняется это возникновением между ними электрических токов, направленных от минералов с более высоким потенциалом к минералу, обладающему более низким потенциалом, что способствует увеличению скорости растворения последнего. Известно, что сульфиды в чистом виде плохо растворяются в воде, однако при контакте друг с другом растворимость их меняется.

Увеличение растворимости тонких частиц происходит не столько за счет сульфидов, сколько из-за растворимости образующихся оксидов, так как константа диссоциации последних значительно выше.

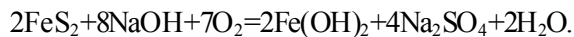
Известно, что в решетке пирита ионы серы сконцентрированы преимущественно в поверхностных узлах элементарной ячейки его кристаллической решетки, т. е. в местах, наиболее доступных воздействию кислорода и наиболее активных в химическом отношении. Этим в значительной степени объясняется быстрое и легкое окисление свежесколотых граней пирита кислородом воздуха даже в воздушно-сухой среде. Высокая устойчивость сульфидов по отношению к воде (в отсутствие кислорода) хорошо известна.

Кроме того, значительное окисление сульфидных частиц наблюдается в процессе тонкого измельчения руды перед ее обогащением и в самой флотации. При этом образуется большое число различных водорастворимых продуктов полуокисления и полного окисления (сульфаты), растворимость которых во много раз больше растворимости неокисленных сульфидов.

В литературе приводится много противоречивых данных об окислении пирита молекулярным кислородом в воде и во влажном воздухе [12]. Однако в настоящее время большинство исследователей считают, что окисление пирита в кислой среде протекает по суммарной реакции



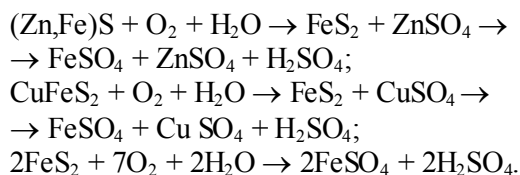
В щелочной среде окисление пирита происходит по реакции



Химические реакции, обуславливающие образование большинства вторичных минералов, включают в себя:

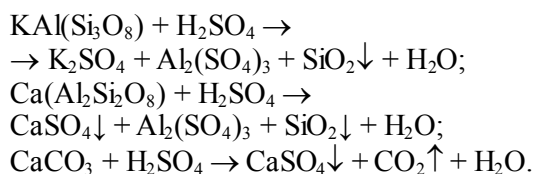
1. Разложение первичных сульфидов (халькопирита, сфалерита, пирита) с образованием сульфатов металлов и свободной серной кислоты.
2. Дегидратацию сульфатов.
3. Разложение полевых шпатов и карбонатов, образование ярозита, гипса и кварца.

Общеизвестно, что при окислении колчеданных руд из них в первую очередь выносятся медь и цинк. Устойчивость сульфидов в условиях повышенных pH хвостохранилищ (10–12,5) увеличивается в ряду: сфалерит – халькопирит – пирит, а разложение их в общем виде соответствует реакциям:



Изменяется исходный минеральный состав вмещающих пород. Полевые шпаты, являясь неустойчивыми в химическом отношении минералами, разлагаются с образованием кварца и водорастворимых гидроксидов.

Разложение полевых шпатов и карбонатов описывается следующими химическими реакциями:



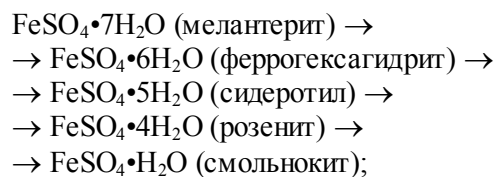
Приведенные химические реакции в общем виде описывают техногенные процессы, происходящие в водной среде хвостохранилищ. При разложении первичных сульфидных минералов образуется большое количество свободной серной кислоты, которая расходуется на образование сульфатов и разложение вмещающих пород. Вместе с тем, pH водной фазы хвостохранилищ имеют высокие значения, на что влияют продукты разложения вмещающих пород.

Таким образом, при хранении «свежих» хвостов в водной среде начинают протекать химические реакции, связанные с образованием вторичных минералов – сульфидов, сульфатов, гидроксидов и др.

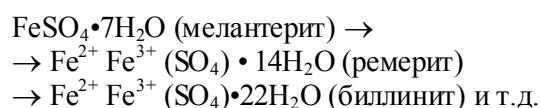
Еще большие изменения происходят при обнажении поверхности хвостохранилища после его консервации. Подобно тому, как в зонах окисления первичных руд и отвалах колчеданных месторождений сфалерит и халькопирит за счет процессов выветривания практически полностью растворяются за 15–20 лет и руда превращается в дезинтегрированный агрегат – пиритовую сыпучку, в хвостах происходят аналогичные процессы, только в результате они превращаются в пиритовый песчаник с «сульфатным цементом».

Железосодержащие сульфаты, слагающие сульфатный цемент, являются продуктами изменения мелантерита, которое может происходить двумя путями:

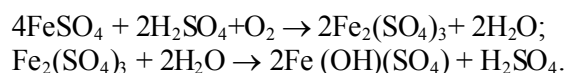
1) последовательная дегидратация мелантерита приводит к появлению водных сульфатов двухвалентного железа с меньшим, чем в мелантерите, содержанием воды:



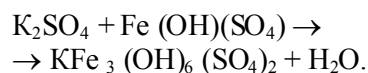
2) частичное окисление Fe^{2+} в сернокислых растворах приводит к появлению различных сульфатов двух- и трехвалентного железа:



Вследствие гидролиза возможно образование устойчивых сульфатов железа в соответствии с реакциями:



Продукты разложения полевых шпатов, взаимодействуя с гидросульфатами железа, образуют ярозит, т.к. сернокислотное разложение полевых шпатов приводит к высвобождению свободных ионов калия и алюминия. Алюминий фиксируется на поверхности хвостохранилища в виде «сульфатных цветов», либо же выносятся за его пределы. Калий, реагируя с продуктами неполного гидролиза сульфата железа (III), образует ярозит по реакции:



Ярозитовая корка подобно «железной шляпе» закрывает поверхность хвостохранилища, затрудняя доступ во внутренние его части воды и кислорода воздуха, и тем самым препятствует дальнейшему разложению сульфидов. Измененные минералы, взаимодействуя с сульфатным цементом, образуют прочные агрегаты, что влечет за собой увеличение крупности зерен выветренных хвостов.

В результате интенсивного выветривания минералов они практически полностью разлагаются с образованием сульфатов и карбонатов. Сульфиды меди в неизменном виде не встречаются. Халькопирит отсутствует. Из сульфатов меди выделены хальконит и пизанит. Пирит, являясь наиболее устойчивым сульфидом, окисляется медленнее, поэтому в классе – 0,044 мм встречаются единичные зерна пирита. Основным же минералом железа является ярозит. Ярозитовая корка имеет мощность до 2 м. Ниже этого предела фазовый состав хвостов аналогичен лежалым.

Обзор литературных источников показывает, что хвосты обогащения сульфидных руд во время хранения взаимодействуют с внешней средой и с вмещающими породами. Продуктами их взаимодействия становятся водные сульфаты различной степени окисления. Вновь образующиеся продукты дисперсны за счет повышенной, по сравнению с сульфидами, растворимостью образующихся оксидов. Пирит более устойчив к окислению среди сульфидов, особенно без доступа воздуха. Поэтому в результате взаимодействия хвостов обогащения сульфидных руд с внешней средой остаются зерна пирита, сцементированные «сульфатным цементом». Прочностные показатели «сульфатного цемента» в литературе не приводятся, так как они явно недостаточны для практического использования. Практический интерес представляет способ повышения прочностных показателей «сульфатного цемента» путем модификации продуктов окисления сульфидов структурообразующими добавками, а именно кальциевыми соединениями. Повышение прочностных свойств и водостойкости позволит выявить область применения хвостов обогащения для твердеющих смесей.

Для оценки потенциальных возможностей использования хвостов обогащения исследовали составы вяжущих, приготовленных добавлением активизирующих добавок к хвостам обогащения сульфидных руд Учалинского ГОКа.

Химический и зерновой составы хвостов обогащения приведены в **табл. 1** и **2**.

В качестве активизирующих добавок использовали портландцемент марки 500 и 400 по ГОСТ 10178, известь строительную активностью 85% по ГОСТ 9379-77, серную кислоту ГОСТ 2184-77.

Исследуемые составы готовили путем смешивания расчетного количества компонентов с последующим добавлением воды. Рабочие составы смесей приведены в **табл. 3**. Образцы из рабочих смесей изготавливали способами литья и прессования.

Состав продуктов гидратации вяжущих, приготовленных добавлением активизирующих добавок к хвостам обогащения сульфидных руд Учалинского ГОКа, исследовали методом дифференциального термического анализа.

Пробы для дифференциального термического анализа готовили из материала разрушенных образцов и из сухого остатка фильтрата от кипячения хвостов в воде по методике [14]. Дифференциальный термический анализ проводили на дериватографе в среде аргона. Дополнительно исследуемые составы были подвергнуты рентгенофазовому анализу.

Результаты дифференциального термического анализа (ДТА) приведены на **рисунке** и в **табл. 4**. Они показывают, что хвосты обогащения взаимодействуют с внешней средой и с активизаторами твердения. Дериватограммы исходных хвостов обогащения (состав 1) показывают преобладание в них пирита (эндотермические эффекты при 470, 580 и 680°C). Эндотермические эффекты пирита сопровождаются значительными потерями массы, которые составляют до 50% от общих потерь навески. Дополнительно на дериватограмме наблюдаются эндотермические эффекты, которые относятся к мелантериту (140, 230, 390, 780°C), кокимбиту (105, 230, 310, 880), рёмериту (140, 230, 460, 780) и другим водным сульфатам железа, присутствующим в небольших количествах.

Состав 2, содержащий добавки цемента и извести, имеет восемь эндотермических эффектов. Эндотермический эффект при температуре 110°C относится к дегидратации низкоосновных гидросиликатов кальция, образующихся при гидратации клинкерных минералов цемента [14]. Эндотермиче-

Таблица 1

Химический состав хвостов обогащения сульфидных руд Учалинского ГОКа

Массовая доля, %						
Fe	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Σ87,26
33,73	35,50	12,20	4,89	0,89	0,04	87,26

Таблица 2

Зерновой состав хвостов обогащения сульфидных руд Учалинского ГОКа

Размер сит, мм	0,63	0,4	0,315	0,2	0,16	0,1	0,063	0,05	Дно
Частный остаток, %	1,04	4,19	5,00	12,14	11,71	26,43	17,28	1,68	20,53

Таблица 3

Составы рабочих смесей на основе хвостов обогащения сульфидных руд Учалинского ГОКа

Материалы	Расход материалов (%) в составах №			
	1	2	3	4
Хвосты обогащения	100	75	75	90
Известь	–	10	15	–
Цемент	–	10	10	–
10% раствор H ₂ SO ₄	–	–	–	30
В/Т	–	0,12	0,12	0,30
Предел прочности при сжатии, МПа	–	9,5	9,9	9,1

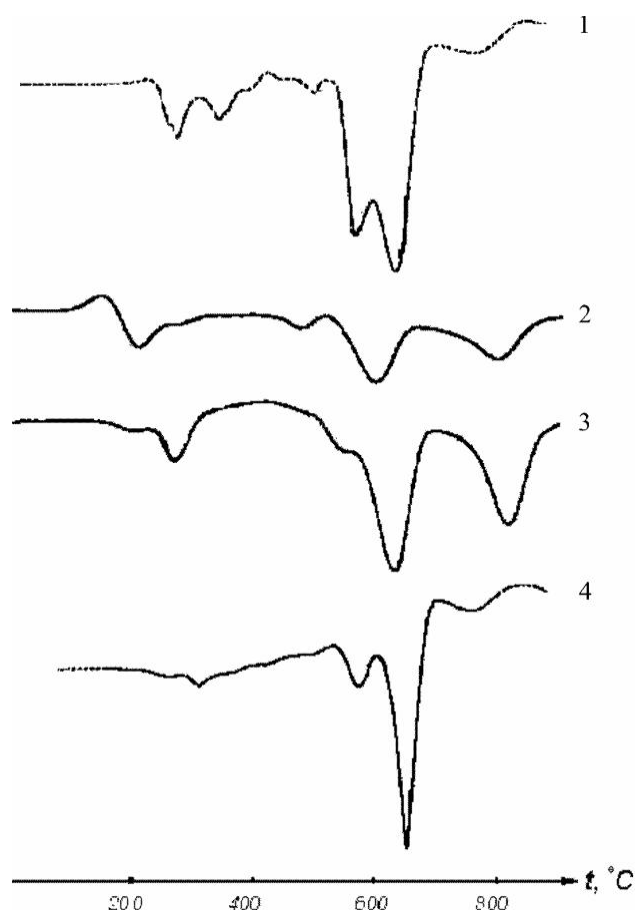
ский эффект при температуре 170 и 230°C относится к дегидратации сульфатов (гипс) и гидрасульфалюминатов (эттрингит) кальция, образующихся при взаимодействии извести и цемента с сульфатами, содержащимися в хвостах обогащения. Присутствие гипса ($d, \text{Å}: 3,12; 4,26; 3,04; 2,78; 2,50; 2,45; 2,21; 1,90; 1,87$) и эттрингита ($d, \text{Å}: 5,61; 3,88; 2,79; 2,77; 2,71; 2,62; 2,42; 2,21; 1,80; 1,56; 1,54; 1,50; 1,45$) в продуктах гидратации бетона (закладочной смеси) на основе хвостов обогащения подтверждается результатами рентгенофазового анализа.

Одновременно с наличием эттрингита в виде $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ возможно существование высокосульфатной формы гидросульфферрита кальция $3\text{CaOFe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, которая по своим структурным свойствам полностью идентична эттрингиту и имеет аналогичные дифракционные характеристики [14]. Наличие высокосульфатной формы гидросульфферрита кальция в данном случае будет преобладающим по отношению к гидрасульфалюминатам, так как оксиды железа, являясь продуктами окисления пирита, присутствуют в большем количестве, чем алюминаты.

Эндотермические эффекты при температурах 470, 585, 620°C относятся к процессам диссоциации пирита и новых соединений, образующихся при окислении пирита и взаимодействии вновь образованных соединений и пирита [13].

Введение в хвосты обогащения цемента и извести качественно меняет характер исходной кривой ДТА. Во-первых, общие потери массы и потери массы при эффектах уменьшаются (до 21%) по сравнению с потерями массы исходной пробы (66,8%). Это связано с уменьшением в составе 2 количества гидратной воды в сульфатных соединениях железа (эндотермические эффекты при температурах 110, 170, 230°C, эффект при 140°C исчез) и с уменьшением степени окисления пирита (потери массы при эндотермических эффектах при температурах 470, 585, 620°C уменьшились соответственно в 3,1; 6,5 и 4,2 раза). Причем эндотермический эффект с 680°C сместился на 620°C.

Во-вторых, состав 2 приобрел прочность



Кривые ДТА исследованных составов 1, 2, 3, 4

9,5 МПа за счет практически полного (эндотермический эффект при температуре 550°C, относящийся к свободному гидроксиду кальция, почти не выделяется на дифференциальной термогравиметрической (ДТГ) кривой, но на рентгенограмме гидроксид кальция обнаруживается ($d, \text{Å}: 4,92; 3,12; 2,63; 1,92; 1,80; 1,56$) [14]) связывания извести и цемента в гидросиликаты кальция (эндотермические эффекты при температурах 110, 170, 680–820°C) и карбонаты кальция (эндотермический эффект при температуре 860°C, именно кальцит ($d, \text{Å}: 3,87; 3,03; 2,50; 2,28; 1,87; 1,44$) [13, 14]). Эндотермический эффект в интервале температур 680–820°C может быть отнесен к

Таблица 4

Потери массы при эндотермических эффектах

Номер состава	Потери массы (%) при эндотермических эффектах (°C)												Потери массы при эффектах, %	Общие потери массы, %
	100	110	140	170	230	300	470	585	620–680	780	860	930		
1	–	2,1	4,0	–	2,7	2,0	4,7	12,3	16,5	–	4,23	–	48,53	66,8
2	–	1,9	–	0,9	0	–	1,5	1,9	3,9	–	2,4	1,3	16,8	21,0
3	0,77	–	2,6	–	0	–	1,5	2,3	5,74	2,63	–	5,74	21,3	22,9
4	0,38	–	0,2	–	–	–	0,9	2,70	8,73	0,5	0,7	–	14,11	18,6

Таблица 5
Прочностные показатели закладочных смесей на основе хвостов обогачения

Состав	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, суток								
	На воздухе			В нормальных условиях			В закрытой системе		
	28	60	120	28	60	120	28	60	120
Учалы Хвосты лежалые 81,9% ПЦ 400 – 8,6% Известь – 8,6% Микрокремнезем – 0,9% В/Т – 0,3	2,96	3,0	2,82	0,82	0,31	0,35	0,78	0,54	0,40
Учалы Хвосты текущие 91% ПЦ 400 – 8% Микрокремнезем – 0,8% В/Т – 0,3	5,1	4,92	4,4	3,97	5,85	5,43	0,5	0,5	0,5
Сибай Хвосты лежалые – 80% ПЦ 400 – 10% Известь – 10% В/Т – 0,3	2,52	2,53	2,35	0,95	0,47	0,21	0,8	1,05	0,84

разложению сульфатов, а именно к разложению продуктов взаимодействия цемента и извести с продуктами окисления пирита и составляющими хвостов обогачения [13], в то же время он аналогичен эффекту в шлакопортландцементе, хотя потери массы при нем незначительны.

Рентгенофазовый анализ показал, что в затвердевшей смеси сохраняются в виде заполнителя зерна пирита ($d, \text{Å}$: 3,124; 2,70; 2,42; 2,21; 1,91; 1,63; 1,56; 1,50) и кварца ($d, \text{Å}$: 3,34; 1,81; 1,54).

Состав 3, содержащий добавку цемента и увеличенную до 15% добавку извести, имеет практически те же эндотермические эффекты. Степень гидратации состава 3 на 10–15% выше, что объясняется более длительными сроками его твердения. Эффекты на кривой ДТА состава 3 более четкие и потери массы при эффектах составляют до 93% от общих потерь массы, в то время как потери массы при эффектах состава 1 не достигают 90%. Следовательно, в составе 3 находится меньше гелевидных составляющих. Особенностью состава с увеличенным содержанием извести является повышение основности гидросиликатов кальция (перемещение эндотермического эффекта со 110 на 140°C), появление видимого эндотермического эффекта при 550°C, принадлежщего гидроксиду кальция с потерями массы в 1,5%, и соответствующее увеличение содержания карбонатов (930°C). Кроме этого значительно усилился эндотермический эффект при 780°C.

Состав 4 затворен серной кислотой, поэтому цементирующие новообразования представлены сульфатами в виде гипса (эндотермический эффект при температуре 170 и 230°C, $d, \text{Å}$: 3,12; 4,26; 3,04; 2,78; 2,50; 2,45; 2,21; 1,90; 1,87) и сульфатными продуктами взаимодействия серной кислоты и пирита. Особенности этого взаимодействия проявились в уменьшении потерь массы при эндотермическом эффекте при 470°C почти в два раза по сравнению с составами 1 и 2, в увеличении потерь массы в 1,5–2 раза по сравнению с составами с цементно-известковой активизацией при третьем эндотермическом эффекте, относящемся к пириту, при одновременном смещении температуры эффекта с 680 до 620°C. Следовательно, активизация пирита серной кислотой создает вяжущее из продуктов окисления пирита в виде гипса и соединений, термически разлагаемых при 620°C.

Таким образом, хвосты обогачения при активизации их известью и цементом или серной кислотой позволяют получить бетоны прочностью до 10 МПа. Роль вяжущего в таких бетонах выполняют активизаторы твердения, дисперсные составляющие хвостов и продукты окисления сульфидов. Состав вяжущего при активизации цементом и известью включает гипс, гидросульфат алюмината или гидросульфат феррита кальция, гидроксид и карбонат кальция, а также продукты процессов диссоциации пирита и новых соединений, образующихся при окислении пирита и взаимодействии вновь образованных соединений и пирита [13]. Проведенные исследования новообразований при твердении составов активизированных хвостов обогачения показывают возможность получения закладочных смесей на их основе.

Исследованы составы закладочных смесей на основе хвостов обогачения при различных условиях твердения (табл. 5). Результаты показывают, что в воздушных условиях исследованные составы после 28 суток твердения не набирают прочность. Образцы на основе лежалых хвостов в нормальных условиях сбрасывают прочность, расширяются, растрескиваются и разрушаются из-за продолжающихся процессов окисления. Хвосты текущего производства в нормальных условиях набирают прочность, величина которой достигает 5,8 МПа, что свидетельствует о достаточности прочностных показателей данных составов для практического применения.

Библиографический список

1. Закладочные работы в шахтах: Справочник / Под ред. Бронникова Д.М., Цыгалова М.Н. М.: Недра, 1989. 400 с.
2. Цыгалов М.Н., Зурков П.Э. Разработка месторождений полезных ископаемых с монолитной закладкой. М.: Недра, 1970. 200 с.
3. Материалы для искусственных целиков и технология их возведения / Репп К.Ю., Вахрушев Л.К., Студзинский С.А. и др. М.: Недра, 1968. 191 с.
4. Цыгалов М.Н. Подземная разработка с высокой полнотой извлечения руд. М.: Недра, 1985. 272 с.
5. Репп К.Ю. Материалы для искусственных целиков и технология их возведения. М.: Недра, 1968. 72 с.
6. Хомяков В.И. Зарубежный опыт закладки на рудниках. М.: Недра, 1984. 224 с.
7. Основы технологии подземной разработки рудных месторождений с закладкой / Бронников Д.М., Замесов Н.Ф., Кириченко Г.С. и др. М.: Недра, 1973. 292 с.
8. Бронников Д.М., Замесов Н.Ф., Богданов Г.И. Разработка руд на больших глубинах. М.: Недра, 1982. 292 с.
9. Гулий В.М., Милкин А.В., Джансугуров С.И. Опыт борьбы с подземными эндогенными пожарами и внедрение камерной системы разработки с твердеющей закладкой на Текелийском руднике. М.: ЦИИИцветмет, 1967. 209 с.
10. Вяткин А.П., Горбачев В.Г., Рубцов В.А. Твердеющая закладка на рудниках. М.: Недра, 1983. 168 с.
11. Рекомендации по использованию хвостов обогащения Учалинской фабрики для закладочных работ: Отчет по НИР/ Унипромедь. Тема 95-20. Екатеринбург, 1995. 54 с.
12. Lowson R. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen // Chem. rev. 1982. V. 82. № 5. P. 461–497.
13. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.
14. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1981. 335 с.

УДК 691

И.С. Трубкин, А.А. Зубков

ЗАКЛАДОЧНЫЕ СМЕСИ ДЛЯ ГОРНЫХ ВЫРАБОТОК С ПРИМЕНЕНИЕМ КОНВЕРТЕРНЫХ ШЛАКОВ ММК И ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНО-СЕРНЫХ РУД

В связи с высокими требованиями к полноте использования и охране недр способ разработки месторождений полезных ископаемых с закладкой выработанного пространства твердеющими смесями является наиболее совершенным, тем более, что материалами для их приготовления могут служить как попутные породы, так и отходы промышленности. Наибольший интерес для приготовления твердеющей закладки вызывают металлургические и, в частности, конвертерные, шлаки.

Выход конвертерных шлаков ММК превышает 1 млн т в год. Основная экономическая целесообразность переработки сталеплавильных шлаков заключается в извлечении металла, содержание

которого достигает 10–15%. Наиболее полное извлечение металла, до 95%, достигается после измельчения шлака. Однако решение проблемы наиболее полного извлечения металла приводит к необходимости утилизации дисперсной минеральной части шлака. Реальной областью многогранного применения металлургических шлаков в качестве вяжущего являются бетоны для закладки выработанного пространства шахт. Практически все существующие закладочные комплексы испытывают дефицит материалов и особенно вяжущих. Ближайшие горнодобывающие предприятия, использующие твердеющие закладочные смеси, находятся в радиусе 100–130 км от г. Магнитогорска. Применение конвертерных шлаков в определен-

Таблица 1

Химический состав материалов

Материал	Массовая доля компонентов, %												
	Fe _{об}	Fe _м	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P	S	Cr
Конвертерный шлак текущего производства	24,0–27,0	2,2–8,8	8,3–25,1	9,1–16,0	7,1–18,5	37,4–48,3	5,6–9,3	1,6–3,0	1,3–5,8	1,0–1,2	0,38–0,52	0,05–0,14	0,36–0,40
Хвосты обогащения	33,7	–	–	–	12,2	0,9	0,04	4,9	–	–	–	35,5	–