

Н.А. ГАЛЬЦЕВА, магистр (nady\_19@mail.ru), А.Ф. БУРЬЯНОВ, д-р техн. наук, Е.Н. БУЛДЫЖОВА, магистр, В.Г. СОЛОВЬЕВ, канд. техн. наук

Московский государственный строительный университет (129337, г. Москва, Ярославское ш., 26)

## Использование синтетического ангидрита сульфата кальция для приготовления закладочных смесей

Приведены результаты исследований по использованию синтетического ангидрита сульфата кальция, полученного при взаимодействии концентрированной  $H_2SO_4$  и молотого известняка, для приготовления рецептур закладочных смесей типа ангидритошлакоцементные с максимальным сокращением доли доменного шлака и цемента, пригодных для закладки выработанного пространства рудников. Определены оптимальные составы закладочных смесей на основе модифицированного ангидритового вяжущего с портландцементом в количестве 2,5–5% и сульфата калия в количестве 0,5–2% от массы сырья, домолотого до удельной поверхности  $4500 \text{ см}^2/\text{г}$ , отвечающих всем требованиям, предъявляемым к закладочным смесям по технологическим и физико-механическим свойствам. Полученные результаты исследований показали возможность и перспективность применения модифицированного синтетического сульфата кальция в составах закладочных смесей.

**Ключевые слова:** синтетический ангидрит, закладочная смесь, добавки.

N.A.GAL'TSEVA, Master, A.F. BUR'YANOV, Doctor of Sciences (Engineering), E.N. BULDYZHOVA, Master, V.G. SOLOV'EV, Candidate of Sciences (Engineering) Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavl Highway, Moscow, 129337, Russian Federation)

### The Use of Synthetic Calcium Sulfate Anhydrite for Production of Filling Mixtures

Results of the study of using the synthetic calcium sulfate anhydrite, produced at the interaction of concentrated  $H_2SO_4$  and flour limestone, for preparation of formulation of filling mixtures of anhydrite-slag-cement type with maximum reducing the part of blast-furnace slag and cement suitable for stowing of the mined-out space of mines are presented. Optimal compositions of filling mixtures on the basis of the modified anhydrite binder with 2.5–5% of Portland cement and 0.5–2% of potassium sulphate from the mass of raw material grinded up to the specific surface of  $4500 \text{ cm}^2/\text{g}$  have been determined; they meet all the requirements for filling mixtures concerning technological and physical-mechanical properties.

**Keywords:** synthetic anhydrite, filling mixture, additive.

Исследования по активации ангидрита ведутся более 100 лет, и в настоящее время известны различные добавки, позволяющие получать материалы с заданными свойствами. [1]

Пирометаллургическая переработка медь-, цинк-, никель-, и свинецсодержащего сырья сопряжена с выделением большого количества сернистого ангидрита. Например, по данным М.Н. Нафталь, в 2009 г. количество выбрасываемого  $SO_2$  предприятиями Заполярного филиала ОАО «ГМК «Норильский никель» составило 2 млн т. Одним из распространенных методов утилизации  $SO_2$  на заводах цветной металлургии является их переработка в серную кислоту контактным методом. В свою очередь, концентрированная  $H_2SO_4$  с учетом логистики не всегда может быть переработана в традиционные целевые продукты (минеральные удобрения и др.) с достижением положительной экономической эффективности [2].

Возможный профицит серной кислоты на предприятиях цветной металлургии повышает актуальность новых (альтернативных) направлений утилизации серной кислоты, например путем обработки ее кальцийсодержащими нейтрализующими реагентами (известняк, мел, известь, известковое молоко) с получением различных модификаций сульфата кальция, которые в конечном счете используются в качестве гипсовых вяжущих. В частности, по данному направлению ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» выполнены в лабораторных условиях работы по получению из серной кислоты техногенного ангидрита сульфата кальция с последующим использованием его для приготовления закладочных смесей для закладки отработанного пространства рудников [3, 4].

Основной целью исследования являлась разработка рекомендаций по использованию синтетического ангидрита сульфата кальция, полученного при взаимодействии концентрированной  $H_2SO_4$  и молотого известняка для приготовления рецептур закладочных смесей типа ангидритошлакоцементные (АШЦ) с максимальным сокра-

щением доли доменного шлака и цемента, пригодных для закладки выработанного пространства рудников.

Для проведения исследований использовался синтетический ангидрит, предоставленный НИУИФ. Свойства предоставленных проб синтетического ангидрита приведены в табл. 1.

В качестве мелкого заполнителя для изготовления закладочных смесей применяли природный песок для строительных работ (поставщик ОАО «Хромцовский карьер»).

Выбор методов испытания закладочных смесей, изготовленных из модифицированного ангидритового вяжущего и строительного песка, основывался на методических рекомендациях по контролю качества закладочных смесей и действующих нормативных документах по испытаниям строительных материалов.

В связи с исследованием закладочных смесей, изготавливаемых с применением только мелкого заполните-

**Таблица 1**  
Характеристики исходного сырья

Характеристика	Проба № 1	Проба № 2
Дата изготовления	19.05–26.06.2014	09.07–13.08.2014
Удельная поверхность $CaSO_4$ , $\text{см}^2/\text{г}$	1340–1580	1510–1971
Содержание основного вещества, %	95	97
Содержание $H_2O$ общей, %	1,2	0,94
Содержание остаточной серной кислоты, %	0,03	0,005
Ситовый состав ангидрита, %	100 % <60 мкм	100 % <60 мкм
Удельная поверхность, %	1600	1560
$H_2O_{\text{общ}}/H_2O_{\text{крист}}$ , %	0,7/0,7	1,2/1,2

Таблица 2

## Оптимальные составы и свойства закладочных смесей

Содержание компонентов в смеси	Закладочная смесь № 1	Закладочная смесь № 2
Цемент, кг/м <sup>3</sup>	22	0
Модифицированное вяжущее*, кг/м <sup>3</sup>	840	740
Песок, кг/м <sup>3</sup>	840	1110
Вода, кг/м <sup>3</sup>	370	350
Свойства закладочных смесей		
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2040	2150
Погружение конуса, см	14	14
Растекаемость (по расплыву смеси из вискозиметра Суттарда), см	12	12
Водоотделение, %	0,1	0,3-0,8
Прочность в возрасте 1 сут, МПа	6–11,1	3–5,3
Прочность в возрасте 7 сут, МПа	15,1–24,1	10–10,7
Прочность в возрасте 7 сут в водонасыщенном состоянии, МПа	8,3–14,5	5,2–6,4
Коэффициент размягчения	0,55-0,6	0,52-0,6

\*В качестве вяжущего использовался синтетический сульфат кальция с добавками портландцемента ПЦ 500-Д0 и сульфата калия в количестве 2,5 и 1 мас. %, домолотый до удельной поверхности 3500–4500 см<sup>2</sup>/г.

ля (строительного песка), их подвижность определялась следующими методами:

- по погружению эталонного конуса в соответствии с ГОСТ 5802 «Растворы строительные. Методы испытаний»;
- по расплыву раствора из металлического конуса стандартных размеров по ГОСТ 23789 «Вязущие гипсовые. Методы испытаний».

Плотность закладочного раствора и затвердевшей закладочной смеси определяли по ГОСТ 5802.

Водоотделение закладочной смеси определяли по методике, приведенной в «Методических рекомендациях по контролю качества закладочных смесей» для смеси с мелким заполнителем.

Прочность при сжатии образцов закладочных смесей определялась на образцах-балочках размером 4×4×16 см в соответствии с «Методическими рекомендациями по контролю качества закладочных смесей» по методике ГОСТ 23789.

Водостойкость образцов закладочных смесей оценивалась по той же методике, что и коэффициент размягчения ангидрированного вяжущего, приведенной в ТУ-21-0284757-1–90.

На основании проведенных опытов выбран оптимальный состав закладочных смесей. В качестве заполнителя использовали только мелкий заполнитель – песок строительный. В качестве модифицированного вяжущего принят состав с добавками портландцемента ПЦ 500 Д0 – 2,5 % и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1 %.

На начальном этапе исследования варьировали отношение вяжущего и заполнителя – от 0,29 до 1, при этом количество воды определялось экспериментально исходя из требований по удобоукладываемости закладочных смесей. В результате проведенных исследований определено, что при соотношении вяжущее:заполнитель от 1:2 (0,5) и выше прочность при сжатии закладочных смесей увеличивается от 8,7 до 20,7 МПа, коэффициент водостойкости равен 0,51–0,6, при этом технологические свойства закладочных смесей соответствовали требуемым параметрам [5].

Для получения составов закладочных смесей со средней прочностью в водонасыщенном состоянии порядка 10 МПа разработаны составы закладочных смесей с дополнительным содержанием цемента и шлака [6].

В результате проведенных исследований определены два состава закладочных смесей, в наибольшей степени соответствующие требованиям, предъявляемым к закладочным смесям. Составы закладочных смесей и их свой-

ства приведены в табл. 2. Данные составы отвечают всем требованиям, предъявляемым к закладочным смесям по технологическим и физико-механическим свойствам.

Полученные результаты исследований показали возможность и перспективность применения модифицированного синтетического сульфата кальция в составах закладочных смесей. Применение различных местных заполнителей (крупного и мелкого) при разработке составов закладочных смесей различных марок на основе модифицированного синтетического сульфата кальция позволит достигнуть результатов, полученных в данном исследовании, а в отдельных случаях возможно получить более высокие результаты.

### Список литературы

1. Фишер Х.-Б., Второв Б.Б. Влияние активаторов твердения на свойства природного ангидрида. // *Международное совещание по химии и технологии цемента. Обзорные доклады*. Т. 2. Москва. 2000. С. 53–61.
2. Нафталъ М.Н., Илюхин И.В., Шестакова Р.Д., Козлов А.Н. Альтернативные направления утилизации серы и газов пирометаллургического производства // *Цветные металлы*. 2009. № 8. С. 41–47.
3. Гриневич А.В., Киселев А.А., Кузнецов Е.М., Бурьянов А.Ф., Получение синтетического ангидрида сульфата кальция из концентрированной серной кислоты и молотого известняка // *Строительные материалы*. 2013. № 11. С. 16–19.
4. Патент РФ 2445267. *Способ получения сульфата кальция* / Гриневич А.В., Киселев А.А., Бурьянов А.Ф., Кузнецов Е.М., Мошкова В.Г. Заявл. 23.07.2010. Оpubл. 20.03.2012. Бул. № 8.
5. Белов В.В., Бурьянов А.Ф., Яковлев Г.И. и др. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция. М.: Де Нова. 2012. 196 с.
6. Козлов Н.В., Панченко А.И., Бурьянов А.Ф., Соловьев В.Г. Микроструктура гипсового вяжущего повышенной водостойкости // *Строительные материалы*. 2014. № 5. С. 72–75.

### References

1. Fisher H.-B., Vtorov B.B. Influence of activators of hardening on the properties of natural anhydrite. // *International Conference on Chemistry and Technology of cement. Survey reports*. Vol. 2 Moscow 2000, pp.53–61
2. Naftal' M.N., Ilyukhin I.V., Shestakova R.D., Kozlov A.N. Alternate the direction of utilization of sulfur gases and pyrometallurgical production. *Tsvetnye metall*. 2009. No. 8, pp. 41–47. (In Russian).
3. Grinevitch A.V., Kiselev A.A., Kuznetsov E.M., Bur'yanov A.F. Synthetically produced calcium sulfate anhydrite of concentrated sulfuric acid and ground limestone. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 11, pp. 16–19. (In Russian).
4. Patent RF 2445267. *Sposob polucheniya sul'fata kal'tsiya* [The method of producing calcium sulfate]. Grinevitch A.V., Kiselev A.A., Bur'yanov A.F., Kuznetsov E.M., Moshkova V.G. Declared 23.07.2010. Published 20.03.2012. Bulletin No. 8. (In Russian).
5. Belov V.V., Bur'yanov A.F., Yakovlev G.I. etc. Modifikatsiya struktury i svoistv stroitel'nykh kompozitov na osnove sul'fata kal'tsiya [Modification of the structure and properties of composites based on building calcium sulfate]. Moscow: De Nova. 2012. 196 p.
6. Kozlov N.V., Panchenko A.I., Bur'yanov A.F., Solov'yov V.G. The microstructure of gypsum binder increased water resistance. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 5, pp. 72–75. (In Russian).