

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛЕЖАЛЫХ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЧАСТИЧНОГО ЗАМЕНИТЕЛЯ ЦЕМЕНТА ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ ЗАКЛАДОЧНЫХ СМЕСЕЙ

Габараев О.З., Довгаль В.В., Евдокимов С.И., Выскребенец А.С.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), Владикавказ

Ключевые слова: хвосты обогащения, закладка выработанного пространства, частичный заменитель цемента, цементный клинкер, хвосты отвалы обожженные, прочность на сжатие.

Аннотация. Работа посвящена исследованию прочностных свойств закладочных смесей, приготовленных с использованием лежалых хвостов обогащения, в качестве частичного заменителя вяжущего. Исследованиями в лабораторных условиях установлено, что термическое разложение кальцита в лежалых хвостах обогащения начинается при температуре 750°C, однако температура обжига карбоната кальция CaCO_3 до оксида кальция CaO должна быть выше температуры диссоциации. Исходя из этого, для термоактивации лежалых хвостов обогащения принята температура обжига в печи 900°C. По результатам моделирования были установлены эмпирические зависимости динамики изменения прочности образцов твердеющей закладки с использованием обожженных лежалых хвостов обогащения. Для оценки результатов термоактивации хвостов параллельно были проведены испытания образцов с участием не обожженных хвостов. Результаты работы могут использоваться на горнорудных предприятиях при проектировании технологии приготовления закладочных смесей с использованием отходов горно-обогажительного производства.

USE OF TAILINGS FROM ORE DRESSING AS A PARTIAL REPLACEMENT FOR CEMENT IN THE PREPARATION OF BACKFILLING MIXTURES

Gabaraev O.Z., Dovgal V.V., Evdokimov S.I., Vyskrebents A.S.

North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), Vladikavkaz

Keywords: enrichment tails, backfilling of mined-out areas, partial cement substitute, cement clinker, calcined dump tails, compressive strength.

Abstract. The work is devoted to the study of the strength properties of filler mixtures prepared using stale enrichment tailings as a partial binder substitute. Laboratory studies have established that the thermal decomposition of calcite in stale enrichment tailings begins at a temperature of 750°C, however, the firing temperature of calcium carbonate CaCO_3 to calcium oxide CaO should be higher than the dissociation temperature. Based on this, the firing temperature in the furnace of 900°C was adopted for the thermal activation of stale enrichment tailings. Based on the simulation results, empirical dependencies were established for the dynamics of changes in the strength of hardening backfill samples using burnt stale tailings. To evaluate the results of tailings thermoactivation, samples were tested using non-burnt tailings. The results of this work can be used at mining enterprises when designing the technology for preparing backfill mixtures using burnt tailings.

Введение. Рудные залежи Тырныаузского месторождения по содержанию вольфрама (W), молибдена (Mo) и обогатимости разделяются на следующие технологические типы и разновидности (табл. 1) [1].

На месторождении разведанных запасов руд при производительности фабрики 6-7 млн. т/год на 20 лет [2]. Технологическая схема фабрики предусматривала первичное дробление до класса крупности менее 300 мм на руднике, транспортировку подвесными канатными дорогами на фабрику, две стадии дробления, измельчение и классификацию до содержания класса менее 0,074 мм в 60-62%, основную молибденовую флотацию с 8 перечистками и доизмельчением промпродукта. Показатели обогащения руды представлены в таблице 2.

За период эксплуатации фабрики хвосты складировали в три хвостохранилища, в которых складировано 196 млн. тонн хвостов [3-5].

Испытания обогатимости хвостов с применением гравитации с предварительным обесшламливанием и флотации до получения черновых концентратов даёт положительные результаты. Получены черновые концентраты по схеме селективной флотации [6, 7]. Показатели флотации и химический состав хвостов представлены в таблице 3.

Техническим проектом для отработки запасов месторождения предусмотрено применение технологии разработки с погашением выработанного пространства с использованием хвостов обогащения (рис. 1) [8].

Табл. 1. Характеристика руд

Разновидность руд	Содержание, %	
	WO ₄	Mo
1 тип – скарновые руды		
Шеелитовая	0,3	0,05-0,072
Шеелито-молибденовая	0,15-0,3	0,09-0,15
Молибденовая	0,04-0,06	0,12-0,14
2 тип – роговиковые и гранитоидные руды		
1. Окисленная	менее 0,02	0,07
2. Сульфидная	менее 0,02	0,063
3 тип – скарнированные мраморы		
1. Скарнированные мраморы	0,2	0,052

Табл. 2. Показатели обогащения руды

№	Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
			WO ₄	Mo	WO ₄	Mo
1	Концентрат шеелитовый	0,07-0,08	62	5,23	22,2	5,6
2	Концентрат молибденитовый	0,07-0,09	0,4	47,6	0,1	48,0
3	Промпродукт	0,25-0,3	44,4	3,6	62,8	23,3

Табл. 3. Показатели флотации хвостов

№	Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
			WO ₄	Mo	WO ₄	Mo
1	Сульфидный концентрат	0,3	0,52	2,52	3,3	43,4
2	Шеелитовый концентрат	1,5	2,05	0,2	65,4	17,1
3	Хвосты (вторичные)	98,2	0,015	0,007	31,3	39,5
4	Хвосты исходные	100	0,047	0,0174	100	100

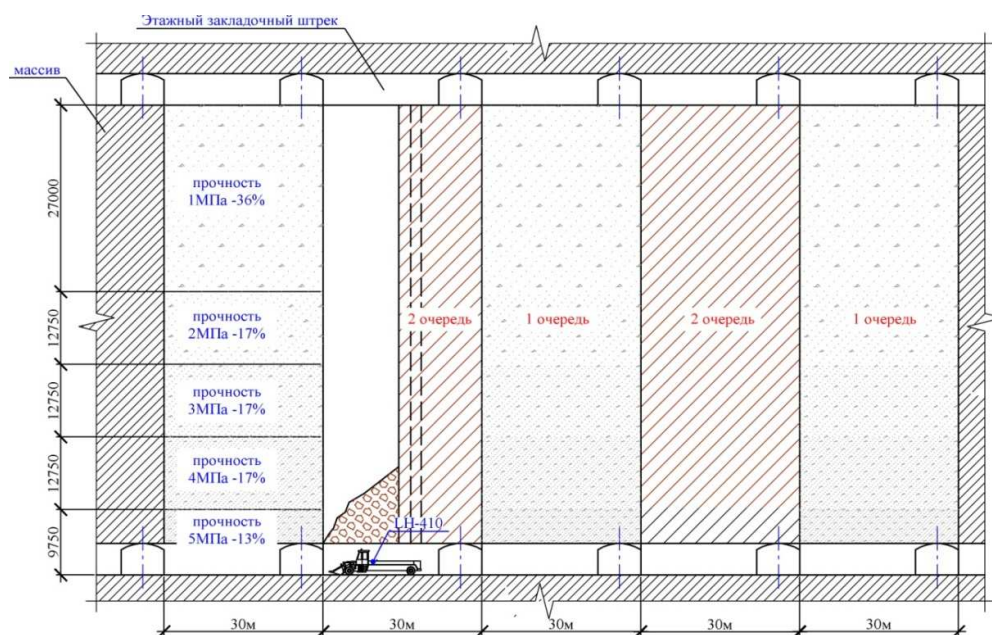


Рис. 1. Схема отработки запасов блока

В этих условиях возникает необходимость вовлечения в отработку лежалых хвостов обогащения, которые при действующих технологиях не возможно использовать отходы горно-обогатительного производства, из-за их низкой химической активности в качестве заменителя цемента [9-11]. В основном низкоактивные отходы производства используются как инертные заполнители в закладочной смеси. Поэтому разработка технологии утилизации отходов горно-обогатительного производства за счет использования активированных хвостов обогащения является актуальной научной задачей.

Материалы и методы исследований. Решение поставленных задач осуществлялось методом сравнения результатов экспериментов, полученных на одинаковых моделях, отличающихся лишь искомым параметром. Для использования лежалых хвостов обогащения в качестве частичного заменителя цемента закладочных смесей необходимо исследовать влияние термоактивации хвостов на прочность закладочной смеси.

Обезметалленные лежалые хвосты представляют собой карбонатную породу, что делает возможным производство из них вяжущего материала. Основным источником кальция в хвостах является карбонат кальция – CaCO_3 . В хвостах карбонат кальция представлен кальцитом и в подчиненных количествах – арагонитом и ватеритом. Материал, обладающий вяжущими свойствами, получаем методом декарбонизации хвостов путем термической диссоциации кальцийсодержащих минералов, содержащихся в хвостах.

Исходя из теплового эффекта, термическое удаление из карбоната кальция CaCO_3 углекислого газа CO_2 с получением оксида кальция CaO является обратимой эндотермической реакцией, протекающей с поглощением 178 кДж/г-моль CaCO_3 количества теплоты при парциальном давлении углекислого газа 0,1 МПа (или 1780 кДж на 1 г карбоната кальция):



Изменения энтальпии ΔH и внутренней энергии ΔU реакции (1) имеют положительные значения – $\Delta H > 0$, $\Delta U > 0$. Поскольку углекислый газ $\text{CO}_{2(\Gamma)}$ выделяется из зоны реакции, то температура термической диссоциации карбоната кальция $\text{CaCO}_{3(\text{ТВ})}$ по реакции (1) является функцией парциального давления $\text{CO}_{2(\Gamma)}$ в окружающей атмосфере. Термическое разложение кальцита начинается при температуре 750°C, однако реакция реакции диссоциации (1) обратимая (карбонат кальция содержит меньше количества теплоты, чем продукты его термического разложения – оксид кальция и углекислый газ), и температура обжига карбоната кальция CaCO_3 до оксида кальция CaO должна быть выше температуры диссоциации. Исходя из связи константы равновесия реакции диссоциации карбоната кальция с изобарно-изотермическим потенциалом реакции ΔZ_T

$$\frac{-\Delta Z_T}{T} = 2,303 \lg 133,2 P_{\text{CO}_2}, \quad (2)$$

$$\lg 133,2 P_{\text{CO}_2} = \frac{-\Delta Z_T}{2,303 TR}, \quad (3)$$

$$\lg P_{\text{CO}_2} = -9300/T + 6,3. \quad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/кмоль·К; T – температура диссоциации, К; при парциальном давлении углекислого газа P_{CO_2}), разложение карбоната кальция составляет около 1173 К (~900°C) при $P_{\text{CO}_2} = 0,1$ МПа.

Время термической диссоциации карбоната кальция определяли по соотношению:

$$t = \frac{QR}{F \text{grad} T} \left(\frac{R}{2\lambda} + \frac{1}{\alpha} \right), \quad (5)$$

где F – поправка, учитывающая крупность обжигаемого кальцита (увеличивающаяся с уменьшением крупности материала); $\text{grad} T$ – градиент температуры в реакционной зоне; λ – коэффициент теплопроводности, кДж/(м·ч·К); α – коэффициент теплоотдачи, кДж/(м²·ч·К).

Для термоактивации лежалых хвостов обогащения принимаем температуру обжига в печи 900°C. Лабораторная модель печи деструкции кальцита представлена на рисунке 2.



Рис. 2. Лабораторная модель печи деструкции кальцита

Нагрев реакционной зоны печи декарбонизации осуществляют с использованием однофазного сухого трансформатора типа ОСУ. Понижение давления осуществляют с помощью вакуумных золотниковых агрегатов типа АВЗ, контроль давления осуществляют с помощью манометра-вакуумметра и преобразователя манометрического термпарного типа ВИТ.

Образцы закладки с использованием обожженных хвостов в возрасте 3, 7, 28, 90 и 180 суток подвергались испытаниям на прессе. Для оценки результатов термоактивации хвостов параллельно были проведены испытания образцов с участием не обожженных хвостов.

Предел прочности закладки на сжатие посредством проведения испытаний образцов кубической формы определяли в соответствии с ГОСТ 10180-2012 [12]. Расход материалов для изготовления закладочных смесей по составам, планируемым к испытаниям, принимается в соответствии с таблицей 4.

Табл. 4. Рекомендуемые к проведению испытаний составы

Марка состава	Расход материалов, кг/м ³				
	Хвосты обогащения	Хвосты отвальные	Хвосты отвальные обожжённые	Цемент	Вода
ХЦ-230	785	600	-	230	400
ХОЦ-230	785	-	600	230	400

Результаты. Результаты экспериментальных исследований прочности закладочных смесей изготовленных с использованием активированных хвостов обогащения представлены в таблице 5 и на рисунке 3.

Обработка данных позволила получить зависимости влияния цементно-хвостового соотношения пород на прочность смеси с использованием активированных лежалых хвостов обогащения (табл. 6).

Исследования показали, что применение термоактивированных хвостов обогащения при приготовлении твердеющих смесей позволяет повысить прочность закладочной смеси в среднем на 0,5-3,6 МПа, в зависимости от сроков твердения.

Табл. 5. Прочность закладочных смесей на сжатие

Марка состава	Прочность в различном возрасте, сутки, МПа				
	3	7	28	90	180
ХЦ-230	1,7	2,8	5,5	7,6	9,6
ХОЦ-230	2,2	3,6	7,3	11,0	13,2

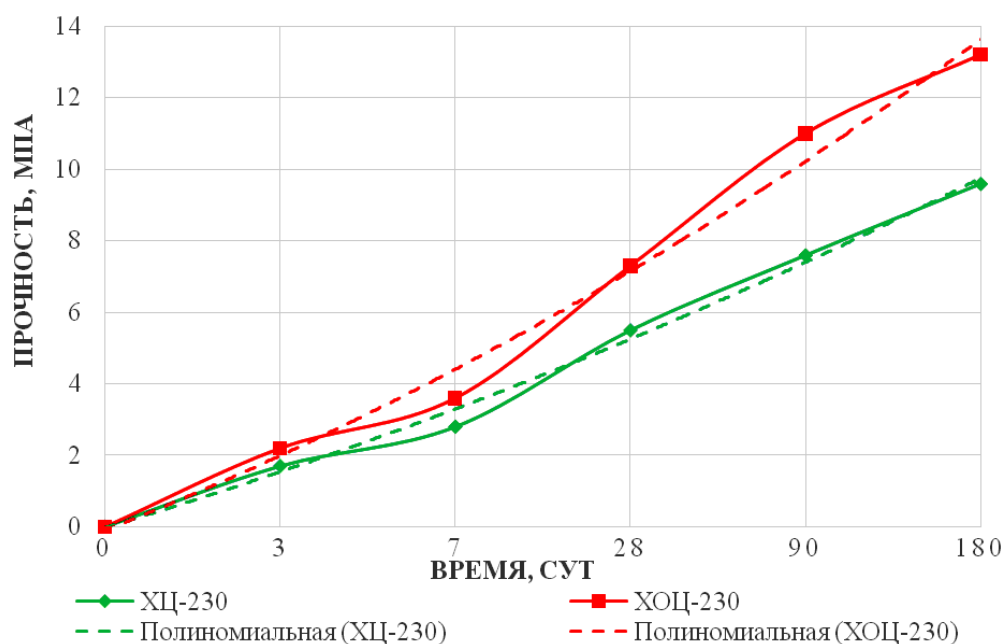


Рис. 3. Кинетика набора прочности

Табл. 6 Уравнения регрессии в натуральном масштабе

Марка состава	Уравнение регрессии	Коэффициент детерминации
ХЦ-230	$\sigma_{сж} = 0,1643t^2 + 1,5957t - 1,86$	$R^2 = 0,9888$
ХОЦ-230	$\sigma_{сж} = 0,0982t^2 + 1,2668t - 1,39$	$R^2 = 0,9941$

где $\sigma_{сж}$ – прочность закладочной смеси; t – сроки твердения

Выводы. Из результатов проведенных экспериментальных исследований следуют следующие выводы:

- переработанные по схеме селективной флотации и обезметалленные лежалые хвосты представляют собой карбонатную породу, что делает возможным производство из них вяжущего материала;

- термическое удаление из карбоната кальция углекислого газа с получением оксида кальция является обратимой эндотермической реакцией;

- исходя из связи константы равновесия реакции диссоциации карбоната кальция с изобарно-изотермическим потенциалом реакции разложение карбоната кальция составляет около 900°C;

- получены зависимости влияния цементно-хвостового соотношения пород на прочность смеси с использованием активированных лежалых хвостов обогащения.

Заключение. Применение способов термоактивации компонентов твердеющей смеси позволяет повысить прочность образцов закладочного бетона, снизить расход цемента на 29-37%, с сохранением реологических и компрессионных свойств, и рекомендовать активированные лежалые хвосты обогащения в качестве частичного заменителя цемента.

Финансовая поддержка. Работа выполнена в рамках проекта за счет средств федерального бюджета по государственному заданию «Лаборатория разработки экологически чистых и безотходных технологий утилизации техногенного сырья в подземном выработанном пространстве (ГеоЗакладка)». Код научной темы – FEFG-2025-0003.

Список литературы

1. Агошков М.И., Каплунов Д.Р., Шубодеров В.И. Открыто-подземный способ освоения месторождений крепких руд. – М.: ИПКОН РАН, 1992. – 188 с.
2. Агарков Н.Б., Хаустов В.В., Лукьяненко Н.А., Карпенко Н.Г. Определение границ опасных деформаций и зон сдвижения горных пород на месторождении Тырныауз // Маркшейдерия и недропользование. – 2022. – №2(118). – С. 46-50.
3. Смелянский Е.С., Палий В.Д., Сакаева Т.Ш. Прогнозирование сдвижения земной поверхности при отработке крутопадающих рудных тел с твердеющей закладкой. // Горный журнал. – 1986. – №5. – С. 51-54.

4. Байконуров О.А., Крупник Л.А., Петухов В.Н. Технология добычи руды с твердеющей закладкой. – М.: Недра, 1979. – 151 с.
5. Юматов Б.П. Технология открытых горных работ и основные расчеты при комбинированной разработке рудных месторождений. – М.: Недра, 1966. – 147 с.
6. Волков Ю.В., Соколов И.В., Камаев В.Д. Проектные решения по доработке Молодежного месторождения подземным способом // Горный журнал. – 2004. – №6. – С. 37-40.
7. Воробьев А.Е., Крупник Л.А., Шапошник Ю.Н. Ресурсосберегающая технология выемки руды на контакте с закладочным массивом // Маркшейдерия и недропользование. – 2010. – №5. – С. 22-29.
8. Габараев О.З. Исследование геомеханических свойств породной закладки в условиях объемного сжатия // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2001. – №8. – С. 211-214.
9. Рыльникова М.В., Джаппуев Р.К., Цупкина М.А., Габараев О.З. Концепция устойчивого развития горнопромышленного региона Кабардино-Балкарии на основе использования хвостов обогащения Тырныауской фабрики в закладке выработанного пространства // Устойчивое развитие горных территорий. – 2024. – Т. 16, №1(59). – С. 143-158.
10. Рыльникова М.В., Джаппуев Р.К., Цупкина М.В. Проблемы и перспективы вовлечения в промышленную эксплуатацию отходов переработки руд Тырныауского месторождения // Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле. – 2021. – №4. – С. 86-96.
11. Радченко Д.Н., Цупкина М.В., Джаппуев Р.К. Эколого-экономическая оценка техногенных минеральных образований для обеспечения устойчивого развития горнопромышленной индустрии // Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле. – 2021. – №1. – С. 303-315.
12. ГОСТ 10180-2012 Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. – М.: Стандартинформ, 2012. – 36 с.

References

1. Agoshkov M.I., Kaplunov D.R., Shuboderov V.I. Open-pit and underground method of development of hard ore deposits. – М.: IPKON RAS, 1992. – 188 p.
2. Agarkov N.B., Khaustov V.V., Lukyanenko N.A., Karpenko N.G. Determination of the boundaries of dangerous deformations and rock displacement zones at the Tyrnyauz deposit // Surveying and subsurface use. 2022, no. 2(118), pp. 46-50.
3. Smelyansky E.S., Paliy V.D., Sakaeva T.Sh. Prediction of the Earth Surface Movement during the Mining of Oblique Ore Bodies with Hardening Backfill // Mining Journal. 1986, no. 5, pp. 51-54.
4. Baikunurov O.A., Krupnik L.A., Petukhov V.N. Technology of ore mining with hardening backfill. – М.: Nedra, 1979. – 151 p.
5. Yumatov B.P. Technology of open-pit mining and basic calculations in combined mining of ore deposits. – М.: Nedra, 1966. – 147 p.
6. Volkov Yu.V., Sokolov I.V., Kamaev V.D. Design Solutions for Underground Development of the Molodezhnoye Deposit // Mining Journal. 2004, no. 6, pp. 37-40.
7. Vorobyov A.E., Krupnik L.A., Shaposhnik Yu.N. Resource-saving technology of ore extraction at the contact with the filling massif // Surveying and subsurface use. 2010, no. 5, pp. 22-29.
8. Gabaraev O.Z. Investigation of geomechanical properties of rock deposits under conditions of volumetric compression // Mining information and Analytical Bulletin. 2001, no. 8, pp. 211-214.
9. Rylnikova M.V., Dzhabpuev R.K., Tsupkina M.A., Gabaraev O.Z. The concept of sustainable development of the mining region of Kabardino-Balkaria based on the use of tailings from the enrichment of the Tyrnyauz factory in the laying of the developed space // Sustainable development of mountainous territories. 2024, vol. 16, no. 1(59), pp. 143-158.
10. Rylnikova M.V., Dzhabpuev R.K., Tsupkina M.V. Problems and prospects of involving waste from the processing of ores from the Tyrnyauzskoye deposit in industrial operation // News of Tula State University. Earth Sciences. 2021, no. 4, pp. 86-96.
11. Radchenko D.N., Tsupkina M.V., Dzhabpuev R.K. Ecological and economic assessment of technogenic mineral formations for sustainable development of the mining industry // News of Tula State University. Earth Sciences. 2021, no. 1, pp. 303-315.
12. GOST 10180-2012 Concretes. Methods for determining strength by control samples. – М.: Standartinform, 2012 – 36 p.

Сведения об авторах:

Information about authors:

Габараев Олег Знаурович – доктор технических наук, заведующий кафедрой горного дела	Gabaraev Oleg Znaurovich – doctor of technical sciences, head of the Department of mining
Довгаль Виталий Владимирович – аспирант	Dovgal Vitaly Vladimirovich – postgraduate student
Евдокимов Сергей Иванович – кандидат технических наук, доцент кафедры горного дела	Evdokimov Sergey Ivanovich – candidate of technical sciences, associate professor of the Department of mining
Выскребенец Александр Степанович – доктор технических наук, профессор кафедры горного дела	Vyskrebeneets Aleksandr Stepanovich – doctor of technical sciences, professor of the Department of mining
gabaraev59@mail.ru	

Получена 18.11.2025