

УДК 622.02:531

DOI: 10.46689/2218-5194-2021-3-1-262-270

## СОСТАВ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ ИСКУССТВЕННОГО МАССИВА

Е.А. Ермолович, А.А. Аникеев, О.В. Ермолович

*Исследовано влияние физико-химических полей на физические характеристики искусственного массива, сформированного из сгущенных отходов обогащения железистых кварцитов. Обоснованы материалы для упрочнения массива: карбамидная смола и изометилтетрагидрофталевый ангидрид. Приведены относительные изменения прочности и относительной деформации расширения образцов от концентрации отвердителя и время гелеобразования при различной температуре компонентов раствора. Анализ полученных данных показывает, что максимальная прочность искусственного массива соответствует концентрации отвердителя 16...17 %.*

*Ключевые слова: гидрозакладочный массив, инъектирование, химические растворы, сгущенные отходы обогащения, прочностные свойства, карбамидная смола.*

Искусственный массив является инородным телом, расположенным внутри горного массива, и характеризуется особыми, присущими только ему свойствами, зависящими от качества исходных материалов, технологии возведения и условий его формирования. Горный и искусственный массивы взаимодействуют между собой, что оказывает влияние на их напряженно-деформированное состояние. Требования к искусственному массиву устанавливаются в зависимости от его назначения и типа [1].

Искусственные массивы на рудниках возводят путем заполнения выработанного пространства закладочными смесями, в том числе смесями воды с отходами обогащения или грунтом (гидравлическая закладка).

Гидравлическая закладка, сущность которой заключается в переносе по трубопроводам тонкодисперсных частиц отходов обогащения водным потоком к отработанным камерам, обладает рядом достоинств. Применение гидравлической закладки отличается высокой производительностью труда, хорошим заполнением пустот, снижением затрат в сравнении с механическим способом, а главное отличие – в решении экологических проблем за счет утилизации отходов обогащения. Однако поскольку отходы обогащения подаются в подземные камеры без вяжущего вещества, использование гидрозакладки не позволяет отрабатывать целики, в которых остается до 60 % полезного ископаемого [2]. Поэтому актуальной становится проблема упрочнения искусственных гидрозакладочных массивов.

Цель исследования – получение и накопление знаний о новых закономерностях изменения свойств гидрозакладочного массива на основе сгущенных флокулянтами отходов обогащения железистых кварцитов под

воздействием физико-химических полей для их управляемого преобразования.

Одним из способов упрочнения искусственных массивов из мелкодисперсного материала является химическое упрочнение, основанное на применении полимерных композиций: полиуретановых, карбамидных, эпоксидных, феноло-формальдегидных и т. д. [3].

Упрочнение пород растворами синтетических смол основано на их способности отверждаться при добавлении специальных отвердителей. Отверждаясь в порах и трещинах горных пород, растворы синтетических смол образуют прочные и водонепроницаемые соединения, которые связывают сыпучие и сильно нарушенные породы в плотный монолитный массив.

Повышенная проницаемость химических растворов дает возможность применять этот способ там, где цементация оказывается неэффективной из-за ограниченной проникающей способности цементного раствора, что наблюдается при укреплении сыпучих и тонотрещиноватых пород. Кроме того, цементация не оправдывает себя в агрессивных средах, где применение химических растворов дает положительные результаты.

Следует подчеркнуть, что выбор материалов сильно зависит от типа грунта или породы и цели проекта [3].

Полиуретановые композиции получили широкое распространение из-за их объемного расширения и пластической деформации при отверждении. Однако у этих материалов есть явные дефекты, такие как более высокая вязкость, более слабая огнестойкость и снижение прочности, вызванные вспениванием и взаимодействием с водой. Особенно при реакции с водой они выделяют опасный газ и причиняет серьезный вред здоровью человека [4 – 9].

Все полиуретановые композиции имеют высокую стоимость (выше 5 долл. США за 1 кг). Наличие множества эластичных связей придает полиуретану свойство податливости без отрыва от скрепляемых блоков породы даже при больших перемещениях, но его прочность на сжатие не превышает 0,5...1,2 МПа. Поэтому полиуретаны применяются преимущественно для кратковременного закрепления раздробленных пород, не подвергающихся высокому горному давлению.

Феноло-формальдегидные смолы – весьма хрупкие и обладают невысокими прочностными свойствами.

Эпоксидные смолы твердеют с небольшой усадкой, имеют хорошие физико-механические свойства и обладают очень хорошей адгезией. Однако имеют высокую вязкость, дороги и токсичны.

Для упрочнения искусственного массива авторами был разработан и исследован состав на основе менее токсичных и относительно дешевых карбамидных смол. Карбамидные смолы обладают хорошими свойствами

смешиваться с водой в любых соотношениях, давая при этом растворы малой вязкости [11].

В качестве крепителя в составе применялась смола марки КФ-МТ-15, свойства которой приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Свойства карбамидной смолы марки КФ-МТ-15**

Наименование показателей	Норма по ТУ РБ 600012243.036-2007	Результаты анализа
Внешний вид	Однородная суспензия от белого до светло-желтого цвета без механических включений	Однородная суспензия белого цвета без механических включений
Массовая доля сухого остатка, %	$66 \pm 2$	64,0
Массовая доля свободного формальдегида, %, не более	0,15	0,13
Условная вязкость при $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ по вискозиметру ВЗ-4. с	30...120	85
Концентрация водородных ионов, рН	7,4...8,5	7,5
Время желатинизации при $100^\circ\text{C}$ , с	40...70	60
Предельная смешиваемость смолы с водой, при которой наблюдается коагуляция, в соотношении по объему	1:2...1: 10	1 : 3

В качестве отвердителя выбран изометилтетрагидрофталевый ангидрид (изоМТГФА), свойства которого приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Свойства изоМТГФА**

Наименование показателей	Норма по ТУ 6-10-124-91	Результаты анализа
Внешний вид	Маслянистая жидкость, при хранении может кристаллизоваться	Светло-желтая маслянистая жидкость
Цвет по йодометрической шкале, $\text{I}_2/100 \text{ см}^3$ , не более	80	1
Общее кислотное число КОН/г вещества, %	650...690	655
Доля кислотного числа в общем кислотном числе, % не более	5	0,8
Динамическая вязкость при $20^\circ\text{C}$ , с	50...120	75
Время желатинизации композиции на основе ЭД-28 при $150^\circ\text{C}$ , час, не менее	6	6 часов 35 минут

Применение изоМТГФА гарантирует, что отвержденный материал обладает высокими механическими характеристиками, отличными гидроизоляционными и электрическими свойствами, а также устойчив к атмосферным воздействиям. Термическая и химическая стабильность и изоля-

ционные свойства отвержденных композиций изоМТГФА лучше, чем у отвердителей на основе аминов. По сравнению с малеиновым ангидридом изоМТГФА менее летуч и менее токсичен [13].

Для искусственных целиков первостепенное значение имеет прочность материала, достигнутая к определенному сроку после их возведения, которая обеспечивает безопасность производства горных работ в конкретных условиях. От величины принятой прочности во многом зависят себестоимость закладочных работ и эффективность технологии разработки месторождения. Чем больше прочность материала, тем он дороже [1].

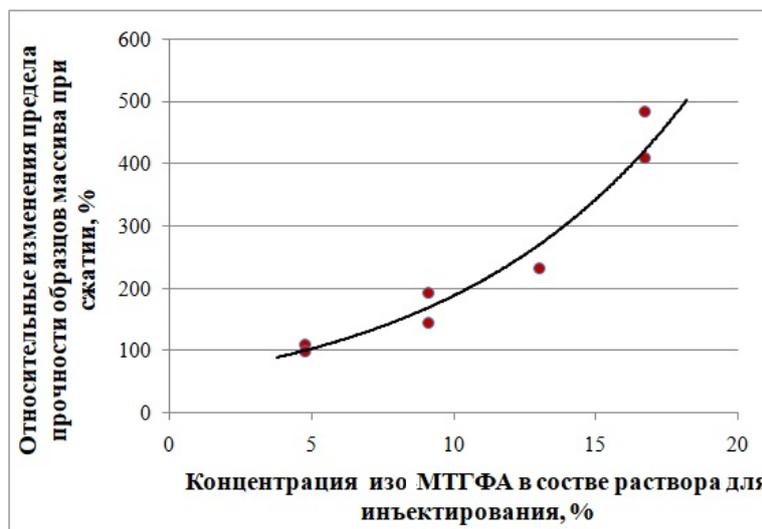
Прочность полимерных материалов зависит от концентрации компонентов в их составе, а их температура определяет время гелеобразования упрочняющего раствора [12].

Выполненные исследования показали, что относительные изменения предела прочности при сжатии образцов гидрозакладочного массива на основе сгущенных отходов обогащения в возрасте 30 суток от концентрации отвердителя (изо-МТГФА) хорошо аппроксимируются экспоненциальной функцией с достоверностью  $R^2=0,96$ :

$$\sigma_{сж} = 57,63e^{0,118C},$$

где  $\sigma_{сж}$  – относительные изменения предела прочности образцов при сжатии, %;  $C$  – концентрация изоМТГФА в составе раствора для инъектирования, %.

График зависимости изменения предела прочности на сжатие образцов гидрозакладочного массива на основе сгущенных отходов обогащения от концентрации отвердителя приведен на рис. 1.



**Рис. 1. График зависимости относительного изменения предела прочности при сжатии образцов от концентрации изоМТГФА**

В соответствии с [14] время гелеобразования (отверждения полимера) принимали равным периоду времени от нанесения состава на пластину до момента, когда его вязкость резко возрастает, и он перестает приклеиваться к лопатке и тянуться за ней в виде нитей.

Время гелеобразования составило 63 минуты при температуре 13 °С, и 50 минут при температуре 20 °С.

Образцы гидрозакладочного массива, упрочненные разработанным составом, не подвержены усадке, но за время твердения проявили способность к расширению. Относительная деформация расширения образцов гидрозакладочного массива на основе сгущенных отходов обогащения от концентрации отвердителя (изо-МТГФА) хорошо аппроксимируется полиномиальными функциями второго порядка с достоверностью  $R^2=0,998$  и  $R^2=0,999$  в возрасте 30 и 90 суток соответственно:

$$\Delta = -0,088C^2 + 2,027C - 6,205 ;$$

$$\Delta = -0,041C^2 + 1,184C - 3,288 ,$$

где  $\Delta$  – относительные изменения предела прочности образцов при сжатии, %;  $C$  – концентрация изоМТГФА в составе раствора для инъектирования, %.

График зависимости относительной деформации расширения образцов гидрозакладочного массива на основе сгущенных отходов обогащения от концентрации отвердителя приведен на рис. 2.



**Рис. 2. График зависимости относительной деформации расширения образцов от концентрации изоМТГФА: возраст образцов 1–30 суток; 2–90 суток**

Анализ полученных результатов показывает, что максимальные увеличения прочности гидрозакладочного массива при сжатии в течение 30 суток твердения и относительной деформации расширения в возрасте 90 суток достигаются при концентрации изоМТГФА 16...17 %, а время гелеобразования позволяет транспортировать упрочняющий раствор к массиву не только при температуре 13 °С, но и при температуре 20 °С. Однако температура компонентов упрочняющего раствора 13 °С приводит к увеличению времени на его транспортирование к массиву до начала образования геля на 26 %.

Установленная на основе регрессионной модели зависимость позволяет прогнозировать изменение прочности искусственного массива под действием физико-химических полей и разработать эффективные способы его упрочнения, позволяющие изменять его состояние для создания рациональных технологий разработки.

### Список литературы

1. Анушенков А.Н., Стовманенко А.Ю., Волков Е.П. Основы процессов производства и транспортирования закладочных смесей при подземной разработке месторождений полезных ископаемых. Красноярск: СФУ, 2015. 208 с.
2. Ресурсовоспроизводящая безотходная геотехнология комплексного освоения месторождений Курской магнитной аномалии / С. Г. Лейзерович, И. И. Помельников, В. В. Сидорчук, В. К. Томаев / под ред. Каплунова Д. Р. М.: Горная книга, 2012. 547 с.
3. Wang Yixuan A study on chemical stabilization of Oil Sands Mature Fine Tailings. 2017. Electronic Thesis and Dissertation Repository. 4937.
4. Preparation and properties of novel silicate-based inorganic/organic composite grouting material to reinforce coal / Z. Yang, Y. Sun, X. Guan, C. Zhang // Materials Review. 2013. Vol. 27. No. 4. P. 120-123.
5. Feng Z., Kang H. Development and application of new waterproof grouting material of polyurethane // Chinese Journal of Geotechnical Engineering. 2010. Vol. 32. To. 3. P. 375-376.
6. Performances features and research orientation of mine high molecular grouting reinforced material / H. Wu, H. Wei, F. Tian, H. Li, W. Li, J. Xiang // Coal Science and Technology. 2012. Vol. 40. No. 5. P. 26-28.
7. Research progress in flame-retardant polyurethane / X. Wang, L. Wang, T. Qiang, L. Ren // Materials Review. 2013. Vol. 27. No. 2. P. 90-95.
8. Research on application of polyurethane grouting material for mining / M. Xu, X. Fie, J. Li, D. Lv, H. Huang, and X. Cao // Materials Review. 2014. Vol. 28. No. 9. P. 96-100.

9. Xicai Gao, Xinyu Wang, Xiangdong Liu New Chemical Grouting Materials and Rapid Construction Technology for Inclined Shaft Penetrating Drift-Sand Layer in Coal Mine // *Advances in Materials Science and Engineering*. Volume 2018, Article ID 2797419. 5 pages.

10. Петров С.А. Применение смол для упрочнения пород кровли в очистных забоях // *Mining of Mineral Deposits*. Днепропетровск, 2014. № 2. С. 149-155.

11. Семенов Д.А., Калошина С.В. Искусственное закрепление грунтов методом смолизации // *Научный альманах*. 2016. N 9 – 1(23). С. 493–496. DOI: 10.17117/na.2016.09.01.493.

12. Ермолович Е.А., Донецкий С.В., Ермолович О.В. Направленные изменения свойств гидрозакладочного массива // *Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле*. 2018. Вып. 3. С. 229-238.

13. Gogin L.L., Zhizhina E.G., Pai Z.P. Methods of synthesizing *cis*-methyltetrahydrophthalic anhydride // *Catalysis in Industry*. 2015. Vol. 7. No. 1. P. 6–11. DOI: 10.1134/S2070050415010067.

14. Сердюков С.В., Шилова Т.В., Дробчик А.Н. Полимерный изоляционный состав для создания противofильтрационных экранов в породном массиве // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. 2016. № 4. С. 196-203.

*Ермолович Елена Ахмедовна, д-р техн. наук, проф., [elena.ermolovich@mail.ru](mailto:elena.ermolovich@mail.ru), Россия, Белгород, Белгородский государственный национальный исследовательский университет,*

*Аникеев Артем Алексеевич, асп., [geoartanik@mail.ru](mailto:geoartanik@mail.ru), Россия, Белгород, Белгородский государственный национальный исследовательский университет,*

*Ермолович Олег Вячеславович, директор, [oleg.ermolovich@mail.ru](mailto:oleg.ermolovich@mail.ru), Россия, Белгород, ООО «Торговый дом «Карина»*

#### COMPOSITION FOR STRENGTHENING OF ARTIFICIAL MASSIF

*E.A. Ermolovich, A.A. Anikeev, O.V. Ermolovich*

*The influence of physical and chemical fields on the mechanical characteristics of an artificial massif formed from thickened ferruginous quartzite beneficiation tailings is investigated. Materials for hardening the massif are substantiated: carbamide resin and iso-methyltetrahydrophthalic anhydride. The relative changes in the strength and the relative expansion deformation of the samples from the hardener concentration and the gelation time from the different temperature of the solution components are given. The analysis of the obtained data shows that the maximum strength of the artificial massif corresponds to the concentration of the hardener of 16-17 %.*

*Key words: hydraulic stowage massif, injection, chemical solutions, thickened tailings, strength properties, carbamide resin.*

*Ermolovich Elena Akhmedovna, doctor of technical sciences, [elena.ermolovich@mail.ru](mailto:elena.ermolovich@mail.ru), Russia, Belgorod, Belgorod National Research University,*

*Anikeev Arterm Alekseevich, postgraduate, [geoartanik@mail.ru](mailto:geoartanik@mail.ru), Russia, Belgorod, Belgorod National Research University,*

*Ermolovich Oleg Vjacheslavovich, the director, [oleg.ermolovich@mail.ru](mailto:oleg.ermolovich@mail.ru), Russia, Belgorod, LLC Trading House "Karina"*

#### Reference

1. Anushenkov A. N., Stovmanenko A. Yu., Volkov E. P. Fundamentals of the processes of production and transportation of laying mixtures during underground mining of mineral deposits. Krasnoyarsk: SFU, 2015. 208 p.
2. Resource-reproducing waste-free geotechnology of complex development of deposits of the Kursk magnetic anomaly / S. G. Lazzerovich, I. I. Pomelnikov, V. V. Sidorchuk, V. K. Tomaev / ed. Kaplunova D. R. M.: Mountain book, 2012. 547 p.
3. Wang Yixuan A study on chemical stabilization of Oil Sands Mature Fine Tailings. 2017. Electronic Thesis and Dissertation Repository. 4937.
4. Preparation and properties of novel silicate-based inorganic/organic composite grouting material to reinforce coal / Z. Yang, Y. Sun, X. Guan, C. Zhang // Review Materials. 2013. Vol. 27. No. 4. R. 120-123.
5. Feng Z., Kang H. Development and application of new waterproof grouting material of polyurethane // Chinese Journal of Geotechnical engineering. 2010. Vol. 32. To. 3. p. 375-376.
6. Performances features and research orientation of mine high molecular grouting reinforced material / H. Wu, H. Wei, F. Tian, H. Li, W. Li, J. Xiang // Coal Science and Technology. 2012. Vol. 40. No. 5. R. 26-28.
7. Research progress in flame-retardant polyurethane / X. Wang, L. Wang, T. Qiang, L. Ren // Review Materials. 2013. Vol. 27. No. 2. R. 90-95.
8. Research on application of polyurethane grouting material for mining / M. Xu, X. Fie, J. Li, D. Lv, H. Huang, and X. Cao // Review Materials. 2014. Vol. 28. No. 9. R. 96-100.
9. Xicai Gao, Xinyu Wang, Xiangdong Liu New Chemical Grouting Materials and Rapid Construction Technology for Inclined Shaft Penetrating Drift-Sand Layer in Coal Mine // Advances in Materials Science and Engineering. Volume 2018, Article ID 2797419. 5 pages.
10. Petrov S. A. The use of resins for strengthening roof rocks in treatment faces // Mining of Mineral Deposits. Dnepropetrovsk, 2014. No. 2. pp. 149-155.
11. Semenov D. A., Kaloshina S. V. Artificial soil fixation by the method of smolization // Scientific Almanac . 2016. N 9-1(23). pp. 493-496. DOI: 10.17117/na. 2016. 09. 01.493.
12. Ermolovich E. A., Donetskiiy S. V., Ermolovich O. V. Directed changes in the properties of the hydro-laying array // Proceedings of the Tula State University. Earth Sciences. 2018. Issue 3. pp. 229-238.
13. Gogin L. L., Zhizhina E. G., Pai Z. P. Methods of synthesizing cis-methyltetrahydrophthalic anhydride // Catalysis in Industry. 2015. Vol. 7. No. 1. p. 6-11. DOI: 10.1134/S2070050415010067.
14. Serdyukov S. V., Shilova T. V., Drobchik A. N. Polymer insulation composition for creating anti-filtration screens in a rock mass // Physico-technical problems of mineral resources development. 2016. No. 4. pp. 196-203.