

как межфакультетской новой специализации по изучению и использованию вторичных источников минерального сырья (техногенных месторождений) именно в университетах, где все эти факультеты имеются.

Можно выразить уверенность, что спрос на высококвалифицированных специалистов формируемого профиля будет постоянно расти по мере возрождения экономики Украины.

О важности и срочности решения поднятых выше вопросов свидетельствует и документ Кабинета Министров Украины «О состоянии проведения геолого-разведочных работ и обеспечения прироста запасов стратегически важных полезных ископаемых и использования недр» (1997 г.), в котором поручалось Госкомгеологии, Минобразованию, Национальной Академии наук вместе с другими Министерствами и ведомствами Украины разработать «Концепцию развития минерально-сырьевого комплекса Украины», а также проведения важных для государства эколого-геологических исследований.

Последние должны обеспечить добычу минерального сырья с минимальным влиянием на окружающую среду, а также установление необходимого контроля за более полными комплексными добычей и переработкой полезных ископаемых и минимизацией объемов отходов и максимальным использованием их в производстве.

Библиографический список

1. Галецкий Л.С., Науменко У.З., Пилипчук А.Д. Техногенні родовища — нове нетрадиційне джерело мінеральної сировини в Україні // Екологія довкілля та забезпечення життєдіяльності, 2002. — №5–6. — С. 77–81.

2. Солодов Н.А. Редкие металлы / В учебнике «Месторождения металлических полезных ископаемых» // В.В.Адонин, В.Е.Бойцов, В.М.Григорьев и др. — М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. — С. 158–197.

3. Коняев В.П., Крючкова Л.А., Туманова Е.С. Техногенное минеральное сырье России и направление его использования // Инф. сб. М., 1994. — Вып.1 — С. 2–20.

4. Галецкий Л.С., Кириченко С.П., Коган Л.С. Перспективы развития редкометальной промышленности в Украине // Труды 4 международной конференции «Благородные и редкие металлы — 2003», 2003. — С. 65–68.

5. Шпилевой К.Л., Белецкий В.С., Попов Р.Л., Маклакова Л.А. Разработка технологии извлечения редких металлов из отходов обогащения // Труды 4 международной конференции «Благородные и редкие металлы — 2003», 2003. — С. 254–257.

© Зарицкий П.В., 2004

УДК 662.539.26

Докт. хим. наук ШЕНДРИК Т.Г. (ДонНТУ), канд.техн.наук ПАЩЕНКО Л.В. (ИнФОРУ НАНУ), канд.техн.наук КУДРЯШОВ А.Н. (Иркутский ГТУ), канд.хим.наук ПАЩЕНКО А.В. (УкрНИМИ НАНУ)

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОД-СОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ДОНБАССА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Выполнение этой работы нацелено на познание состава, свойств и последующее вовлечение в технологический процесс различного рода углеродсодержащих отходов.

Следует отметить, что высокая стоимость тепловой энергии, а также необходимость решения проблем, связанных с утилизацией отходов угольного производства, являются основными причинами все более масштабного вовлечения углеродсо-

державших отходов в различные производства, том числе в производство обжиговых строительных материалов, таких как кирпич, керамзит, аглопорит. Как правило, в технологиях производства указанных материалов отходы улучшают те или иные свойства основного сырья. Окислительная термообработка углей и углеродсодержащих отходов сопровождается рядом физико-химических процессов, связанных с изменением минерально-фазового состава.

Объекты и методы исследования

Для определения минерального состава углеродсодержащих отходов на дифрактометре ДРОН УМ1 с FeK_{α} излучением (длина волны 0,166 нм) были получены и рассчитаны дифрактограммы [1,2] исследуемых образцов. Дифрактограммы порошков записаны д.ф.-м.н. В.И.Каменевым (Физ.-техн.ин-т НАН Украины, г.Донецк). При расшифровке дифрактограмм для изучения минерального состава образцов использовали данные рентгенометрической картотеки [3,4].

Поставленной в работе цели достигали при использовании данных метода рентгенофазового анализа для изучения:

- литологических типов **угольных пород** Донбасса (аргиллит, алевролит, песчаник, известняк и пиритизированные породы),
- **углеродсодержащих отходов** (угольные породы, отходы флотации углеобогачительных фабрик, горелые породы терриконов),
- **золы** после сжигания углей в топках с кипящим слоем, **летучей золы** теплоэлектростанций.

Обсуждение результатов

Породы шахт Донбасса, или углеродсодержащие отходы угольного производства, в большинстве случаев представлены грубообломочной смесью аргиллитов, алевролитов, песчаников, пиритизированными породами и карбонатами или переходными разновидностями [5]. Был сделан рентгенофазовый анализ образцов породы, принадлежащей к углям разных стадий метаморфизма. **Углесодержащие породы** представляют собой смесь глинисто-песчаных пород и углистого вещества. Глинистые компоненты пород представлены каолинитом $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, иллитовыми гидрослюдами, хлоритом и такими минералами, как кварц, полевой шпат, слюда. Результаты показали, что основные слагающие породы для низкометаморфизованных углей — карбонаты, средней стадии метаморфизма — каолинит, высокой — кварц. Породы в минералогическом отношении представляют смесь различных минералов, превращения которых при окислительной термообработке проявляются совместно. При исследовании их методом рентгенофазового анализа многие рефлексы налагаются друг на друга, усиливают или, наоборот, нивелируют характерные пики на рентгенограммах, что затрудняет расшифровку полученных данных.

При исследованиях породы обогащательных фабрик из представительной пробы отбирали литологические разновидности пород, в частности, аргиллиты, алевролиты, песчаники, карбонизированные породы и пиритизированные конкреции. Выбранные разновидности пород подвергали окислительному нагреву при разных температурах.

Средняя проба породы представлена многими минералами, в том числе кварцем, серицитом $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$, ортоклазом $\frac{1}{2}(K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2)$ и окислами железа. Образцы породы были термически обработаны при температурах 400⁰С и 1200⁰С. Для образца термически обработанного при температуре 400⁰С достаточно интенсивная линия имеет межплоскостное расстояние равное 3,19 нм, то есть соот-

ветствует минералу ортоклазу. Серицита и α -кварца в этой пробе намного меньше. Дифрактограмма образца, термически обработанного при 1200°C , существенно отличается от предыдущей, так как имеет большое число интенсивных максимумов, свидетельствующих о наличии различных минералов: авита, серицита, α -кварца и других (рис.1). При сравнении дифрактограммы исходной породы и гранулы, приготовленной из термообработанной, а затем обожженной породы получено, что содержание окисла железа Fe_2O_3 у них практически одинаково. Линия, соответствующая максимуму интенсивности соединения Fe_2O_3 на рентгенограмме образца термообработанного, а затем вспученного очень небольшая по высоте. Этот образец имеет наименьшее количество окиси железа, что свидетельствует о восстановлении оксида железа в процессе высокотемпературной обработки.

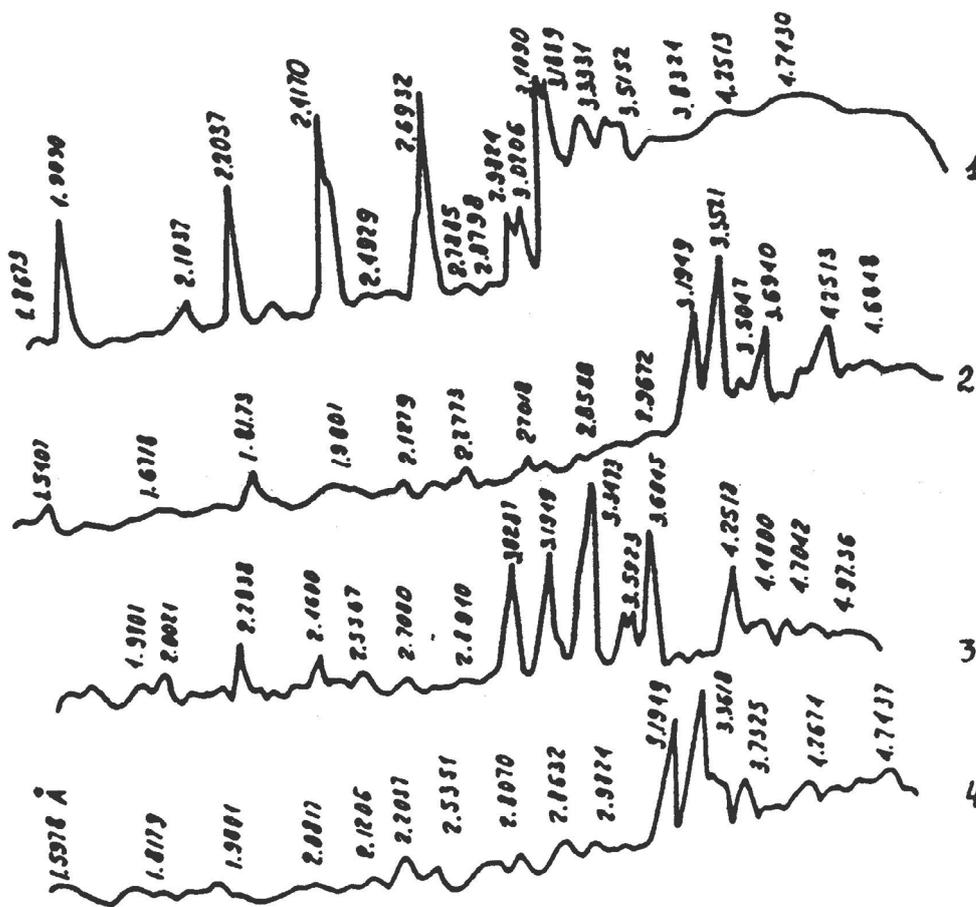


Рис. 1. Дифрактограммы исходных (1,3) и термообработанных (2,4) при 1200°C образцов пиритизированной породы (1,2) и известняка (3,4)

Анализ дифрактограмм показал, что помимо обломочных минералов и кремнезема, **аргиллиты и алевролиты** содержат серицит $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, рутил TiO_2 , карбонаты. Они занимают промежуточное положение между глинами и метаморфическими сланцами. Получены дифрактограммы исходных и термообработанных образцов аргиллита и алевролита. Дифрактограммы образцов аргиллита и алевролита имеют одинаковый качественный характер, хотя группа интенсивных максимумов отличается по степени интенсивности. Дифрактограмма образца аргиллита,

обработанного при температуре 400⁰С, полностью совпадает с дифрактограммой исходного образца. Это свидетельствует о том, что при низких температурах в минеральной части аргиллитов изменений практически не происходит. В образце, термообработанном при 1200⁰С, несколько меньше содержание ортоклаза, чем в исходном аргиллите. Дифрактограммы образцов аргиллита и алевролита после термообработки при 1200⁰С практически идентичны. Основной составляющей является α -кварц, имеющий самую интенсивную линию, в небольших количествах содержатся серицит и ортоклаз, а также оксид железа.

Песчаники имеют ряд разновидностей: кварцевые, аркозовые, слюдистые. Основными составляющими минералами песчаников являются кварц, полевые шпаты, мусковит. Исходный образец песчаника содержит небольшое количество каолинита и большие количества фазы, имеющей самую интенсивную линию с межплоскостным расстоянием 2,79 нм. По-видимому, это трехкальциевый силикат $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. После термообработки с песчаником произошли качественные изменения: основной составляющей является авит $n[\text{CaO}(\text{Mg},\text{Fe})\cdot 2\text{SiO}_2]m(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_3$. Кроме авита, содержатся ортоклаз, серицит или мусковит, α -кварц. Имеется небольшое количество закиси-окиси железа.

К **известнякам** относятся породы, состоящие, в основном, из углекислого кальция CaCO_3 , представленного обычно кальцитом или в очень редких случаях арагонитом. В виде примесей могут быть песчано-алевролитовый материал, глины, химически выпавший кремнезем и доломит. В исходном образце известняка, как видно из рисунка, можно выделить несколько достаточно интенсивных линий, принадлежащих кальциту CaCO_3 , каолиниту $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, химически свободному α -кварцу, а также имеется значительное количество ортоклаза $\frac{1}{2}(\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2)$ (межплоскостное расстояние 3,18 нм), содержится серицит $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$. После термической обработки карбонатной породы вид дифрактограммы несколько меняется: обнаруживаются серицит, ортоклаз, небольшое количество закиси-окиси железа.

Составляющие фазы **пиритизированной породы** — это гидрат закиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, пирит FeS_2 , окись железа Fe_2O_3 , небольшое количество кальцита. Есть небольшое количество примесей кобальта, меди, никеля. Дифрактограмма термообработанной пиритсодержащей породы (см. рисунок) частично совпадает с дифрактограммой термообработанного известняка, что свидетельствует о сходстве их минеральной части после термообработки.

Известно, что при обогащении углей образуются **шламы, илы и отходы флотации**, содержащие до 50 % и выше органической составляющей. Шламохранилища занимают обширные территории и наносят ощутимый вред окружающей среде близлежащих районов. В то же время дисперсные углесодержащие отходы при условии достаточной их изученности могут быть использованы для сжигания, газификации, производства кокса, производства обжиговых строительных материалов (керамические материалы, пористые заполнители, цемент).

Нами проведены исследования более 100 проб отходов углеобогащения различных угледобывающих районов Украины. Усредненный химический состав золы отходов флотации углей и горелой породы терриконов представлен в таблице 1, из которой видно, что в золе породы содержится 54–56% SiO_2 , 26–28% Al_2O_3 и 7–9% Fe_2O_3 при небольшом содержании других оксидов.

Рентгенофазовый анализ подтверждает, что грубодисперсная кристаллическая составляющая пород представлена, в основном, кварцем и полевым шпатом. Из глинообразующих минералов на рентгенограммах фиксируются линии каолинита и

гидрослюд. Обнаруживаются также пирит и карбонаты. Зольность отходов флотации составляет 48–72%, влажность до 35%. Содержание серы в отходах — до 4%.

Табл. 1. Химический состав золы отходов

| Отходы | Содержание окислов, % | | | | | | | | |
|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|-------------------|------------------|-----------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeO | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ |
| Порода после флотации | 54.9 | 28.0 | 9.0 | 1.2 | 1.4 | 1.6 | 0.4 | 1.4 | 1.1 |
| Горелая порода | 56.9 | 26.2 | 7.9 | 1.5 | 3.0 | 1.7 | 1.0 | 1.4 | 0.8 |

Исследованы отходы флотации основных обогатительных фабрик Донбасса. Показано, что основным компонентом отходов является глинистое вещество каолинового или гидрослюдистого составов (40–60%). В качестве примесей обнаружены кальцит CaCO₃ (1–3%), кварц SiO₂ (3–15%), пирит FeS₂ (1–4%), фюзен (3–10%). Содержание углистого вещества в отходах составляет от 18 до 35%.

Отходы флотационных методов обогащения угля, практически неограниченные запасы которых находятся в отвалах обогатительных фабрик, могут быть топливом для их **низкотемпературного сжигания в кипящем слое**. Способ сжигания углеродсодержащих отходов в кипящем слое обеспечивает возможность сжигания низкосортного топлива и утилизацию крупнотоннажных отходов угольной промышленности, при этом достигается снижение выбросов оксидов серы за счет их связывания добавками карбонатов, а оксидов азота — за счет низкотемпературного обжига. Полученная при низкотемпературном сжигании отходов в кипящем слое зола может быть использована в промышленности строительных материалов.

Интересны в промышленном плане **термоокисленные** (или горелые) шахтные породы. Установлено, что в Донецких терриконах преобладают глинистые, песчано-глинистые и известково-глинистые составы. Минералогический состав их представлен кварцем, полевым шпатом и обломочными кремнистыми и кварцево-кремнистыми породами, кальцитом и оксидами железа. Горелые породы относятся к полиминеральному сырью с преобладанием аморфизованных глинистых составляющих и содержанием органического углерода до 2%. Горелые породы можно использовать в дорожном строительстве, как композиционные материалы в производстве вяжущих материалов, бетонов и кирпичей методом импрегнирования.

Еще один вид отходов, характерных для промышленного Донбасса — **летучая зола теплоэлектростанций**. Она находит все большее применение в производстве строительных материалов. Из обогащенной золы, содержащей 4,3% несгоревшего топлива, можно получить пористые заполнители для легких бетонов (керамзит и аглопорит), керамический кирпич и бетонные изделия. Рентгенофазовый анализ фракции золы различной плотности показал, что во всех фракциях, в том числе и углеродсодержащих, содержится стекло, муллит и кварц. Частицы стекла более тяжелых фракций характеризуются большей пористостью.

Выводы

Таким образом, методом рентгенофазового анализа исследованы различные виды углеродсодержащих отходов, характерных для промышленного Донбасса. Показано содержание в них полезных минералов, намечены реальные пути их применения.

Установлено, что окислительная термообработка углеродсодержащих отходов приводит к усреднению минерально-фазового состава, что имеет важное значение в технологии получения строительных материалов.

Полученные данные позволили уточнить технологические характеристики объектов и дать прогнозную технологическую оценку свойств сопутствующих пород и вышеназванных отходов для переработки их в полезные продукты.

Библиографический список

1. **Надмолекулярная** организация, структура и свойства угля / В.И.Саранчук, А.Т.Айруни, К.Е.Ковалев. — Киев: Наук.думка, 1988. — 192 с.
2. **Гагарин С.Г., Королев Ю.М.** Преобразование рентгенофазовой структуры органической массы угля в ряду регионального метаморфизма // Кокс и химия, 1994. — № 11. — С. 2–6.
3. **Херблат Н., Клейн К.** Минералогия по системе ДЭНа. — М.: Недра, 1982. — 728 с.
4. **Миковский А.В.** Минералогия и петрография. — М.: Недра, 1973. — 367 с.
5. **Минералогия** Донецкого бассейна / Е.К.Лазаренко, Б.С.Панов, В.И.Павлишин. — Киев: Наук.думка, 1975. — Ч.1 и Ч.2 — 254 с. и 502 с.

© Шендрик Т.Г., Пащенко Л.В., Кудряшов А.Н., Пащенко А.В., 2004

УДК 553.31:549.3 (477.63)

Докт. геол.-мінер. наук ЄВТЄХОВ В.Д., інж. ФЕДОРОВА І.А. (Криворізький технічний університет)

МІНЕРАЛОГІЯ ТЕХНОГЕННИХ ЗАЛІЗОРУДНИХ ПОКЛАДІВ КРИВОРІЗЬКОГО БАСЕЙНУ

Криворізький басейн є основним виробником залізорудної сировини в Україні. У поточний час тут працює 17 гірничовидобувних підприємств, у тому числі 12 шахт і 5 гірничо-збагачувальних комбінатів (ГЗКів). В процесі видобутку і переробки залізних руд за більш ніж 100 років накопичені значні об'єми розкривних порід у відвалах і відходів збагачення (хвостів) у хвостосховищах. Останні, загальний об'єм яких у шести хвостосховищах ГЗКів Кривбасу, за різними оцінками, складає від 4 до 6 млрд. т. твердої фракції, у поточний час активно вивчаються як техногенна залізорудна сировина [1, 2, 3].

Всі хвостосховища Кривбасу відносять до комбінованих рівнинно-балочних. За способом спорудження вони спочатку мали характерні риси хвостосховищ гребельного типу, але останнім часом у зв'язку з переповненням і нарощуванням дамб набули ознак хвостосховищ поступової надбудови. В залежності від рельєфу місцевості хвостосховища Кривбасу відносять до комбінованих рівнинно-балочного типу. Виключенням є рівнинного типу хвостосховище ІнГЗКу. Всі хвостосховища мають перший клас капітальності, тобто відносяться до особливо відповідальних гідротехнічних споруд [3–5].

Заповнення хвостосховищ усіх ГЗКів Кривбасу відходами збагачення (так звані, лежалі хвости) виконується за допомогою пульпопроводів, по яких відходи збагачення (так звані, текучі хвости) транспортуються об'єднаним потоком з усієї збагачувальної фабрики. Текучі хвости мають вигляд суспензій моно-, бі- та полімінеральних часток у воді, вміст твердої фракції складає 4–6 мас. %. Переважний розмір часток коливається від 0,001 до 3–5 мм.

Мінералогічні дослідження дозволили виявити ряд загальних закономірностей у зміні мінерального складу лежалих хвостів. В цілому для родовищ Кривбасу він,