

Міхеєнко Лариса Олександрівна, кандидат технічних наук, науковий співробітник, кафедра технологій кераміки, огнеупоров, стекла и эмалей, Национальний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Шукина Людмила Павловна, кандидат технических наук, профессор, кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина.

Цовма Виталий Витальевич, кандидат технических наук, младший научный сотрудник, кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина.

Галушка Ярослав Олегович, аспирант, кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, Национальный техниче-

ский университет «Харьковский политехнический институт», Украина.

Михеєнко Лариса Александрівна, кандидат технічних наук, науковий співробітник, кафедра технологій кераміки, огнеупоров, стекла и эмалей, Национальний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Shchukina Ludmyla, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine.

Tsovma Vitalii, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: vitalii.cvv@gmail.com.

Halushka Yaroslav, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine.

Mikheenko Larisa, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine

УДК 666.94

DOI: 10.15587/2312-8372.2015.56243

**Сокольников В. Ю.,
Токарчук В. В.,
Свідерський В. А.**

ВИКОРИСТАННЯ ТЕРМООБРОБЛЕНИХ ВІДВАЛЬНИХ ПОРІД ВУГЛЕВИДОБУВАННЯ У ВИРОБНИЦТВІ ЦЕМЕНТУ

Наведені дані по хімічному і мінералогічному складу відвальних порід вуглевидобування. Досліджено вплив термооброблених відвальних порід на фізико-механічні властивості цементу. Встановлено оптимальний температурний інтервал термообробки відвальних порід і вивчена залежність властивостей цементу від температури випалу відвальних порід. Доведена можливість використання термооброблених відвальних порід вуглевидобування в якості мінеральної добавки при виробництві цементу.

Ключові слова: цемент, відвальні породи вуглевидобування, термообробка, мінеральна добавка.

1. Вступ

Видобування вугілля пов'язане з утворенням на поверхні землі значної кількості відходів. На даний момент в Україні більше 1000 породних відвалів, а територія, яку займають ці відвали, складає близько 39740 тис. м² землі [1].

В зв'язку з тим, що відвали знаходяться на поверхні, це призводить до значних екологічних проблем: в навколишнє середовище потрапляють шкідливі речовини, особливо при возгоранні териконів. В середньому з одного терикону за добу виділяється близько 10 т оксиду вуглецю, 1,5 т сірчаного ангидриду та інші шкідливі речовини.

Крім того, відходи займають землі, які можна використовувати у сільському господарстві та для промислового або житлового будівництва.

Таким чином, пошук шляхів утилізації відвальних порід вуглевидобування є актуальною задачею.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

На сьогоднішній день існує декілька варіантів використання відвальних порід в якості сировини для різних галузей промисловості, а також програми для їх утилізації [2, 3], але найчастіше використовують горілі породи, які утворюються в «старих» териконах за рахунок природного возгорання.

Було встановлено, що в залежності від природи та виду відвальних порід, а також від процесів, які протікають при горінні цих порід, утворюються матеріали з дуже різними фізико-механічними властивостями. Тому, найчастіше, такі матеріали використовують в якості крупного і дрібного заповнювачів для бетонів [4, 5]. Процес переробки породи полягає тільки в її класифікації, дробленні та розсіві на пісчану та щебеневу фракції.

На основі суміші червоної та чорної частини терикону запропоновано [6] отримувати кераміку будівельного призначення. При такій технології необхідний помел матеріалу до повного проходження скрізь сито № 063.

Авторами [7] запропоновано ряд складів для шлако-лужних цементів з використанням горілих порід. При вмісті горілої породи 50–85 мас. % можна отримувати шлако-лужні цемент з активністю 20–50 МПа.

В Україні є практичний досвід використання териконів в дорожньому будівництві (будівництво кільцевої дороги в Донецьку) [8].

Таким чином, більшість досліджень направлені на утилізацію порід, що знаходяться в горілих териконах.

Донбаським державним технічним університетом України запропонована технологія утилізації «свіжих» відвальних порід, яка передбачає вилучення вугільної і залізистісної складових, що супроводжується помірним випалом відвальних порід [9]. В результаті переробки відвальних порід залишається біля 80 % (від вихідної породи) термообробленого матеріалу.

Для остаточной утилизации відвальних порід необхідно знайти шляхи використання отриманих відходів.

3. Об'єкт, ціль та задачі дослідження

Об'єкт дослідження — цементи з добавками термооброблених відвальних порід вуглевидобування.

Проведені дослідження ставили за мету вивчити можливість використання термооброблених відвальних порід вуглевидобування в якості активної мінеральної добавки при виробництві портландцементу загальнобудівельного призначення.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- визначити залежність фізико-механічних властивостей цементу від температури термообробки відвальних порід;
- дослідити вплив термооброблених відвальних порід на фізико-механічні властивості цементів.

4. Матеріали та методи досліджень впливу термооброблених відвальних порід вуглевидобування на властивості цементів

Дослідження проводили з використанням бездобавочного портландцементу виробництва Кам'янець-Подільського цементного заводу.

В якості відвальної породи використовували шахтну породу відвалу № 1 шахти ім. Дзержинського ДХК «Ровенькиантрацит». Хімічний склад наведено в табл. 1. Вміст вугілля складав 3,1 мас. %. Слід зазначити, що хімічний склад відвальної породи достатньо типовий для активних мінеральних добавок, які використовуються у виробництві цементу і даний матеріал може бути віднесений до алюмосилікатів.

Таблиця 1

Хімічний склад відвальної породи

Вміст оксидів, мас. %						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	H ₂ O	Інші
59,0	18,6	7,5	1,4	0,7	3,1	9,1

Відвальну породу подрібнювали до отримання щелебно фракції до 10 мм і випалювали в лабораторній печі при температурах 700, 800 і 900 °С з витримкою при максимальній температурі 30 хв. Після випалу отриманий матеріал подрібнювали в кульовому лабораторному млині до залишку на ситі № 008 не більше 8 мас. %.

Температурний діапазон випалу підбирався з урахуванням процесів, які відбуваються при випалі глинистих матеріалів з метою отримання в результаті випалу максимальну кількість аморфізованої породи.

Як відомо [10], при проведенні випалу алюмосилікатних порід відбувається поступове руйнування кристалічних решіток вихідних мінералів і утворення значної кількості аморфізованих мас. Температурний діапазон аморфізації деяких глинистих матеріалів наведено в табл. 2. Приведені дані дозволяють зробити висновок, що для більшості мінералів температурний діапазон процесів аморфізації знадиться в межах від 500 до 1000 °С.

Таблиця 2

Температурний діапазон аморфізації мінералів

Назва мінералу	Формула мінералу	Температурний діапазон аморфізації, °С
Гідраргіліт	Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O	450–880
Аллофан	mAl ₂ O ₃ · nSiO ₂ · pH ₂ O	550–880
Каолініт	Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O	680–1050
Галлуазит	Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · nH ₂ O	800–960
Монтморилланіт	Al ₂ O ₃ · 4SiO ₂ · H ₂ O · nH ₂ O	780–900
Хлорити	10(Mg, Fe)O · 2Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂ · 8H ₂ O	575–880
Гидрослюда	K _x (Al, Mg, Fe) ₂₋₃ · [Si _{4-x} Al _x O ₁₀] · (OH) ₂ · nH ₂ O	650–940
Плауконіт	KMg(Fe, Al) ₃ · Si ₆ O ₁₆ · H ₂ O	860–960
Мусковіт	K ₂ O · 3Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂ · 2H ₂ O	950–1150
Біотит	K ₂ O · 6(Mg, Fe)O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂ · 2H ₂ O	950–1150
Флогоїт	K ₂ O · 6MgO · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂ · 2H ₂ O	970–1200

Цементні суміші готували в лабораторному млині на протязі 15 хв. При мінімальному вмісті мелючих тіл.

Цементні зразки розмірами 20 × 20 × 20 мм готували із тіста нормальної густини. Міцність зразків при стиску визначали у віці 1, 3 і 28 діб.

5. Результати досліджень впливу термооброблених відвальних порід вуглевидобування на фізико-механічні властивості цементу

Методом інфрачервоної спектроскопії досліджували процеси, які відбуваються при нагріванні відвальних порід при різних температурах (рис. 1).

Рентгенофазовий аналіз свідчить, що відвальні породи містять кварц, слюду, польовий шпат.

Як відомо, при нагріванні вище 573 °С α-кварц переходить в β-кварц, а вище 870 °С — в β-тридиміт. Кристалічні решітки цих мінералів складаються з каркасів, скріплених між собою кремне-кисневих тетраєдрів. Спосіб кріплення у всіх модифікацій один і той же, але орієнтація і загальна симетрія їх різні. У низькотемпературних модифікаціях «порожнеча» між тетраєдрами має маленькі розміри, а у високотемпературних, будова яких більш рихла, вона значно більша. Але отримані спектри свідчать, що структура все ж таки зберігається в результаті випалу до температури 900 °С і хоча частково кристалічна структура кремнезему аморфізується, але не руйнується.

Це підтверджується результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень, коли інтенсивності смуг в області 460–470 см⁻¹, 660–680 см⁻¹ і 1060–1080 см⁻¹ зменшуються з 32 до 9 %, з 13 до 7 % і з 82 до 62 %, відповідно, але не зникають і достатньо чітко представлені на спектрограмах.

За своїм складом і слюди і польові шпати є алюмосилікатами. Інтенсивність смуги в області 740–760 см⁻¹ змінюється незначно, але інтенсивність смуги в області 550–560 см⁻¹ зменшується з 15 до 6 % по мірі збільшення температури випалу матеріалу. Це підтверджує

ослаблення та часткове руйнування зв'язку Si–O–Al, що свідчить про часткове руйнування кристалічної структури алюмосилікатів.

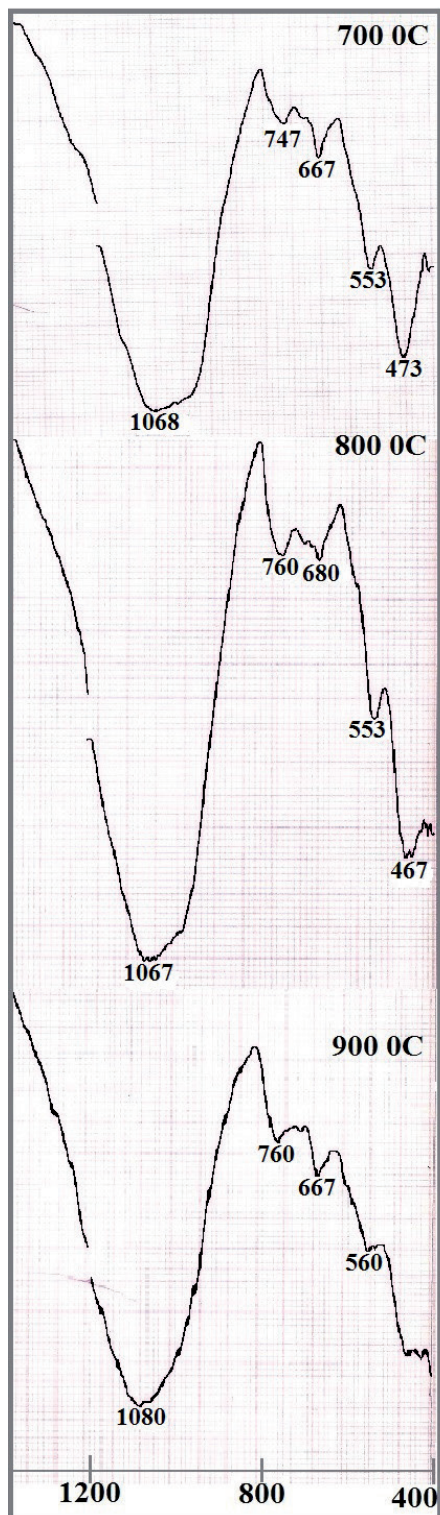


Рис. 1. ІЧС відвальних порід, випалених при різних температурах

Таким чином, можна зробити висновок, що до температури випалу 900 °С мінерали, які містяться у відвальних породах поступово аморфізуються «розпушуються» кремнекисневі тетраедри, низькотемпературна форма кремнезему переходить у високотемпера-

турну, слабнуть і частково руйнуються зв'язки Si–O–Al в алюмосилікатах.

Результати по дослідженню впливу термооброблених відвальних порід на фізико-механічні властивості цементів наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Міцність цементів з добавкою відвальної породи, випаленої при різних температурах

Вміст складових цементу, мас. %		НГ, %	Міцність, МПа, в віці, днів		
Цемент	Добавка		1	3	28
700 °С					
100	—	25,0	3,6	30,4	52,4
90	10	25,0	3,2	24,1	50,8
80	20	25,5	1,6	23,1	47,8
70	30	26,5	1,4	13,9	39,1
60	40	27,0	0,6	9,2	34,5
800 °С					
100	—	25,0	3,5	29,9	52,4
90	10	25,0	3,6	23,1	57,2
80	20	26,0	2,7	27,7	56,8
70	30	27,5	1,2	15,1	50,8
60	40	29,0	0,8	11,2	42,8
900 °С					
100	—	25,0	3,8	30,6	52,2
90	10	25,0	3,1	32,4	51,8
80	20	26,0	2,5	27,9	48,1
70	30	27,0	1,5	16,5	38,8
60	40	28,0	0,9	15,6	34,3

6. Обговорення результатів дослідження впливу термооброблених відвальних порід на властивості цементу

Аналізуючи вплив термооброблених відвальних порід, при різних температурах, на нормальну густину цементних сумішей слід зазначити наступне. Незалежно від температури випалу породи, із збільшенням вмісту добавки в цементному тісті зростає і кількість води, яка необхідна для отримання тіста нормальної густини. Найбільше це значення зростає у зразків із добавкою відвальної породи, випаленої при температурі 800 °С. Найцікавіше те, що значення нормальної густини цементного тіста, при введенні відвальних порід термооброблених при 900 °С, дещо знижується. Це може свідчити про те, що в процесі випалу відбуваються певні зміни, як в активності матеріалу, так в і в його структурі.

Частково це підтверджують і результати по міцності зразків (табл. 3). Найбільшу міцність мають зразки з добавкою відвальних порід термооброблених при 800 °С практично при усіх концентраціях добавки в цементах.

Наведені результати дозволяють зробити припущення, що при випалі при 700 °С відвальні породи ще недостатньо аморфізовані, а при 900 °С, скоріше за все, відбувається часткове руйнування мінералів на

складові оксиди та поява новоутворень, які не мають гідралічної активності.

Проведені дослідження дозволяють пояснити причину впливу температури термообробки відвальних порід на кінетику набору міцності цементів з такими добавками. Слід відзначити, що відвальні породи мають досить значні коливання хімічного і мінералогічного складу на різних шахтах, тому підбирати температуру термообробки необхідно в кожному окремому випадку. Крім того, необхідно дослідити причину зниження активності термооброблених відвальних порід вуглевидобування при досягненні 900 °С і, в першу чергу, встановити, які мінерали утворюються при цих температурах, що дозволить цілеспрямовано проводити процес випалу відвальних порід.

7. Висновки

У результаті проведених досліджень:

1. Доведено, що температура термообробки відвальних порід вуглевидобування впливає на процеси тверднення цементів.
2. Встановлено температурний інтервал, при якому термооброблена добавка найбільш ефективно впливає на міцність зразків цементів.
3. Термооброблена добавка може бути рекомендована в якості активної мінеральної добавки (пуццоланової) при виробництві цементів загальнобудівельного призначення.

Література

1. Филиппенко, Ю. Н. Промышленные отходы угольных предприятий: пути их использования и улучшения экологической обстановки [Текст] / Ю. Н. Филиппенко, П. Т. Складар, Е. В. Харлова // Збагачення корисних копалин. — 2012. — № 50(91). — С. 57–62.
2. Busygin, B. Using the space survey data for fire objects monitoring of the Donetsk coal basin [Text] / B. Busygin, I. Garkusha, K. Sergieieva // Proceedings of 12th International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production SWEMP 2010, Prague, Czech Republic, May 24–26, 2010. — Prague: Lesnicka prace, 2010. — P. 25–30.
3. Prakash, A. Design and implementation of a dedicated prototype GIS for coal fire investigations in North China [Text] / A. Prakash, Z. Vekerdy // International Journal of Coal Geology. — 2004. — Vol. 59, № 1–2. — P. 107–119. doi:10.1016/j.coal.2003.12.009
4. Способ переработки горелой породы с получением заполнителя для бетонной смеси и бетонная смесь с использованием такого заполнителя [Электронный ресурс]: пат. № 2462425 RU, МПК C04B28/04, C04B18/12 / Слабоденюк В. В., Вавренюк, С. В., Павельев А. Н. — Опубл. 27.09.2012. — Режим доступа: \www/URL: <http://www.findpatent.ru/patent/246/2462425.html>
5. Богма, А. С. О гранулометрическом составе и технической ценности свежевыданных на терриконике шахтных пород Прокопьевского месторождения [Текст] / А. С. Богма // Известия Томского-ордена трудового красного знамени политехнического института им. С. М. Кирова. — 1959. — Т. 97. — С. 163–167.
6. Баталин, Б. С. Кирпич сухого прессования из терриконов Кизеля [Текст] / Б. С. Баталин, Т. А. Белозерова, С. Э. Маховер, М. Ф. Гайдай // Вестник ЮУрГУ. — 2010. — № 15. — С. 39–41.
7. Кривенко, П. В. Горілі породи — активний компонент лужних цементів [Текст] / П. В. Кривенко, Г. С. Ростовська, Г. Р. Блажис // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. — 2012. — № 43. — С. 14–17.
8. Денков, Д. Советник главы «Укравтодора»: на ремонт всех дорог нужно полтриллиона [Электронный ресурс] / Д. Денков, С. Лямец // Экономическая правда. — 20.03.2013. — Режим доступа: \www/URL: <http://www.epravda.com.ua/rus/publications/2013/03/20/366699/>
9. Токарчук, В. В. Отходы переработки угольных отвалов — перспективная добавка при помолу цемента [Текст] / В. В. Токарчук, В. А. Свидерский, В. Ю. Сокольников, С. В. Семерягин // Цемент и его применение. — 2013. — № 6. — С. 70–73.
10. Волконский, Б. В. Технологические, физико-механические и физико-химические исследования цементных материалов [Текст] / Б. В. Волконский, Н. П. Штейерт, С. Д. Макашев. — Ленинград: Издательство литературы по строительству, 1972. — 304 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМООБРАБОТАННЫХ ОТВАЛЬНЫХ ПОРОД УГЛЕДОБЫЧИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЦЕМЕНТА

Приведены данные по химическому и минералогическому составу отвальных пород угледобычи. Исследовано влияние термообработанных отвальных пород на физико-механические свойства цемента. Установлен оптимальный температурный интервал термообработки отвальных пород и изучена зависимость свойств цемента от температуры обжига отвальных пород. Доказана возможность использования термообработанных отвальных пород угледобычи в качестве минеральной добавки при производстве цемента.

Ключевые слова: цемент, отвальные породы угледобычи, термообработка минеральная добавка.

Сокольников Владимир Юрьевич, инженер, кафедра хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна.

Токарчук Володимир Володимирович, кандидат технічних наук, доцент, кафедра хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна,
e-mail: tokarchuk.volodya@yandex.ua.

Свидерский Валентин Анатольевич, доктор технічних наук, професор, кафедра хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна.

Сокольников Владимир Юрьевич, инженер, кафедра химической технологии композиционных материалов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина.

Токарчук Владимир Владимирович, кандидат технических наук, доцент, кафедра химической технологии композиционных материалов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина.

Свидерский Валентин Анатольевич, доктор технических наук, профессор, кафедра химической технологии композиционных материалов, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Украина.

Sokoltsov Volodymyr, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine.

Tokarchuk Volodymyr, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine,
e-mail: tokarchuk.volodya@yandex.ua.

Sviderskiy Valentin, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine