



УДК 622.333'17:691

**М.И. ИГНАТЕНКО**, старший преподаватель, **Э.Б. ХОБОТОВА**, докт. хим. наук, профессор, заведующий кафедрой,  
**С.Н. ТОЛМАЧЕВ**, канд. техн. наук, доцент

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет (ХНАДУ), г. Харьков

## УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ УГЛЕДОБЫЧИ В ЦЕМЕНТНОЙ ОТРАСЛИ

Исследованы минералогический и оксидный составы отвальных пород угольных шахт и их спеченных образцов. Установлена высокая гидравлическая и адсорбционная активность терриконных пород. Показана возможность применения отходов угледобычи в качестве сырьевого компонента цементного клинкера.

**Ключевые слова:** отходы угледобычи, минералы, гидравлическая активность, цементный клинкер.

В процессе добычи и переработки полезных ископаемых образуется значительное количество различных отходов, сопоставимое по массе с товарной продукцией, поэтому их комплексное использование является не только основой безотходного производства и важным источником экономии ресурсов, но и служит радикальным способом снижения техногенной нагрузки на окружающую природную среду.

Угольная промышленность является одним из лидеров по степени воздействия на окружающую природную среду, оказывая вредное влияние на поверхностные и подземные воды, почвенный покров, недра и ландшафт. Общая масса накопленных отходов угледобычи и углеобогащения на территории Украины по разным оценкам составляет до 4 млрд т. Утилизация отходов угледобычи как наиболее крупнотоннажных – важная экологическая и экономическая задача. Близость минералогического состава отвальных угольных пород к неорганическим строительным материалам позволяет рассматривать терриконы как техногенные залежи полезных ископаемых. Однако использование ресурсного потенциала отходов угольного производства в Украине сегодня не превышает 7 % [1, 2], тогда как порода из горных выработок угольных шахт может быть использована в производстве керамики,

при строительстве дорог, как заполнитель бетона, в производстве вяжущих материалов в качестве корректирующих и активных добавок и т.д. В частности, производство вяжущих материалов является перспективным направлением промышленного использования отходов угледобычи. Актуальность этой проблемы определяется также недостатком кондиционного сырья для производства неорганических вяжущих материалов в Украине [1, 3].

В настоящей работе рассматривается перспектива использования отвальных пород угледобычи шахт «Хмельницкая» и им. Я.М. Свердлова Луганской области в цементной промышленности.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, в кристаллической части отвальных пород этих шахт присутствует несколько минералов: мусковит  $K_{0,94}Na_{0,06}Al_{1,83}Fe_{0,17}Mg_{0,03}(Al_{0,81}Si_{3,09}O_{10})(OH)_{1,65}O_{0,12}F_{0,23}$  (слюда); кварц  $SiO_2$ ; клинохлор  $(Mg,Fe)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$  (хлорит). По массе преобладает мусковит (45,7–74,9 %), затем – кварц (7,7–44,1 %) и менее всего – клинохлор (10,2–17,4 %) [4]. Клинохлор и мусковит относятся к глинистым минералам, которые могут использоваться в производстве портландцементного клинкера [5].

Общее содержание элементов в кристаллическом и стеклообразном (аморфном) состояниях определено

с помощью электронно-зондового микроанализа образцов, результаты которого для неуглеродной части породы представлены в табл. 1. Остальную часть породы составляет углерод ( $\approx 45\%$ ), что свидетельствует о малой степени обжига породы в терриконе.

Сравнение полученных данных с имеющимися литературными по оксидному составу глин, используемых в качестве сырьевого компонента в производстве портландцементного клинкера, показывает, что в исследуемых породах завышено содержание оксида  $Al_2O_3$  (1,16–20,28 % [6]) и  $Fe_2O_3$  для шахты им. Я.М. Свердлова (4,04–9,15 % [6]) – содержание  $CaO$ ,  $MgO$  и  $SiO_2$  укладывается в рекомендуемые интервалы. Малое содержание основных оксидов кальция и магния и большое – кислотных оксидов кремния и алюминия свидетельствуют о кислой природе отвальных пород. Данная ситуация не меняется и после спекания. Согласно модулю кислотности спеченная порода относится к ультракислой. В рассматриваемом случае кислотность породы в равной мере обуславливает как  $SiO_2$ , так и  $Al_2O_3$ .

С целью изучения поведения минералов и аморфной фазы отвальных пород при высокой температуре,

например, в условиях обжига сырьевой смеси производства цементного клинкера, проведено прокалывание при  $t_{max}$ , равной  $1580\text{ }^\circ\text{C}$ , в течение 10 часов в окислительной среде  $O_2$  и  $CO_2$ . Результаты расчета оксидного состава на основании элементного состава спеченных образцов приведены в табл. 1.

Исследуемые ультракислые породы образуют кислые расплавы с содержанием  $SiO_2$ , превышающим такое для трисиликата  $O/Si+Al+Ti \leq 2,67$  [7]. С увеличением кислотности резко возрастает вязкость и уменьшается кристаллизационная способность силикатных расплавов. Высоковязкие кислые расплавы обычно затвердевают с образованием стекла, что подтверждено исследованием шлифов при петрографическом анализе.

Проба спеченной породы шахты им. Я.М. Свердлова представлена образцом черного цвета. Проба неоднородна по микроструктуре и состоит из корунда, железистых шпинелидов (магнетит) и стеклофазы (рис. 1). Корунд присутствует в виде изометричных кристаллов неправильной формы размером до 3,2 мм (преобладающий размер – 0,08–0,8 мм). Некоторые зерна корродированы и расчленены на более мелкие призматические

**Таблица 1 – Относительное содержание оксидов элементов в неуглеродной части отвальных пород и их классификация по системе модулей**

Оксид	Массовая доля, % оксидов элементов					
	Отвальная порода шахты им. Я.М. Свердлова			Отвальная порода шахты «Хмельницкая»		
	микрорентгеновский анализ			микрорентгеновский анализ		
	до спекания		после спекания	до спекания		после спекания
общая	в крупной фракции	общая		после спекания		
$Na_2O$	0,60	–	1,099	0,36	0,670	–
$K_2O$	4,82	2,660	3,062	2,16	3,553	–
$MgO$	1,53	4,663	1,102	0,54	2,544	–
$CaO$	1,62	18,137	2,205	–	–	0,63
$SiO_2$	50,97	40,784	42,737	35,28	66,877	63,4
$Al_2O_3$	22,08	20,265	39,558	16,18	21,775	22,3
$SO_3$	4,85	0,857	–	2,10	–	–
$Cl_2O$	0,06	–	–	0,22	–	–
$TiO_2$	1,20	–	0,603	1,49	0,708	–
$FeO$	10,96	12,615	9,634 ( $Fe_2O_3$ )	2,77	3,867 ( $Fe_2O_3$ )	8,1 ( $Fe_2O_3$ )
$CuO$	1,12	–	–	1,12	–	–
$MnO$	0,19	–	–	–	–	–
Модуль	Модульная классификация отвальных пород					
$M_a = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	0,43	0,50	0,93	0,46	0,33	0,35
$M_c = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	2,31	2,01	1,08	2,18	3,07	2,84
$M_{ca} = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	2,01	1,61	4,11	5,84	5,63	2,75
$M_{т.ж} = \frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3}{SiO_2}$	0,65	0,81	1,15	0,54	0,38	0,48



и изометрические кристаллы. Такие кристаллы корунда в виде призм наблюдаются в стекле, длина их достигает 320 мкм при ширине 32 мкм. Количество корунда варьируется в интервале 15–20 %.

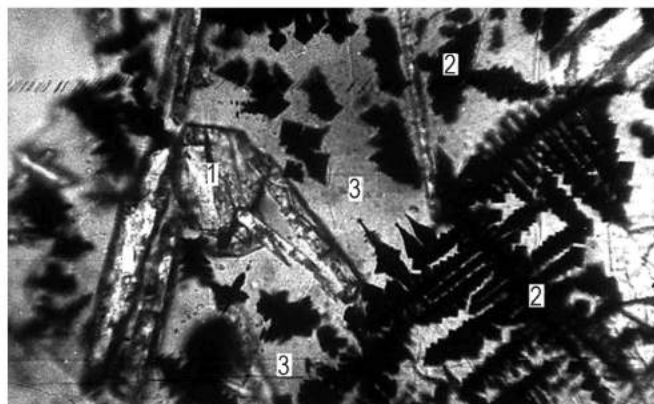


Рисунок 1 – Образец пробы спеченной породы шахты им. Я.М. Свердлова: 1 – корунд; 2 – магнетит; 3 – стеклофаза

Стекло бесцветное или желтоватое, с участками бурой окраски, средний показатель светопреомления  $N_{ср.} \sim 1,525 \pm 0,005$ . В стекле наблюдаются выделения железистых шпинелидов, по составу близких к магнетиту  $FeO \cdot Fe_2O_3$ , в виде дендритных, скелетных форм и идиоморфных кристаллов размером 10–40 мкм (максимум 80 мкм). Различаются редкие тонкие игольчатые кристаллы муллита  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  до 150 мкм длиной.

Проба спеченной породы шахты «Хмельницкая» характеризуется присутствием обломков черного цвета с бурыми полосами и стеклянным блеском. Основную массу пробы (рис. 2) составляет стеклофаза от бесцветной до желтовато-буровой, желтовато-зеленоватой с  $N_{ср.} \sim 1,535 \pm 0,005$ .

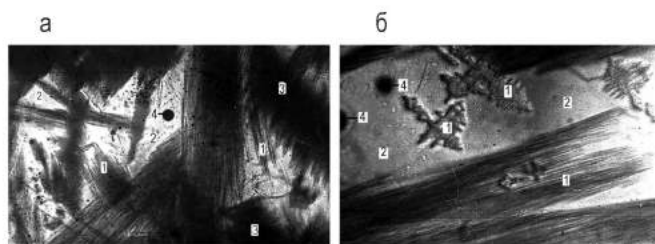


Рисунок 2 – Образец пробы спеченной породы шахты «Хмельницкая»: 1 – муллит (б – дендритные формы); 2 – стеклофаза; 3 – пироксены; 4 – включения железа

В стекле наблюдаются выделения кристаллов – игольчатые, удлинено-призматические, перистые, иногда субпараллельные – муллита ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) до 6 мм в длину (преобладают 0,2–1,3 мм) при ширине 4–20 мкм. Муллит имеет показатели преломления: минимальный

$N_p \geq 1,658$ , максимальный  $N_g$  – до 1,69. Несколько повышенные показатели преломления и среднее дву-преломление  $N_g - N_p = 0,032$  (вместо низкого – 0,012) свидетельствуют о присутствии в твердом растворе незначительного количества оксидов железа [8]. Количество муллита в разных участках образца варьирует от 5–10 % до 50–60 %.

В некоторых участках наблюдаются зеленовато-буроватые перистые выделения пироксенов: диопсида  $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$  и геденбергита  $CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$ . Также присутствуют железистые шпинелиды (от герценита  $FeO \cdot Al_2O_3$  до магнетита  $FeO \cdot Fe_2O_3$ ). Преобладают шпинелиды, по составу близкие к магнетиту, образующие идиоморфные кристаллы до 20 мкм размером, дендритные и скелетные выделения. Встречаются следы (<1 %) округлых металловидных выделений (Fe), толочней рутила ( $TiO_2$ ) и зерен гематита.

Результаты петрографического исследования отвалных шахтных пород после спекания приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты петрографического исследования спеченных образцов отвалных шахтных пород

Минералы, фазы	Массовая доля, %	
	порода шахты им. Я.М. Свердлова	порода шахты «Хмельницкая»
Пироксены (диопсид – геденбергит)	–	3–5
Железистые шпинелиды (магнетит)	10–15	5–7
Корунд ( $\alpha-Al_2O_3$ )	30–50	–
Муллит ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )	следы	30–35
Стеклофаза	40–60	55–60

Появление корунда, муллита и пироксенов вызвано протеканием ряда высокотемпературных реакций: термического разложения мусковита и клинохлора, образования оксидов элементов и их модифицирования; реакций между кварцем и образовавшимися оксидами. Однако относительно состава высокотемпературных фаз смесей глинистых минералов нет надежных данных. Допускается возможность образования в качестве первичных фаз иных соединений, чем при обжиге отдельных минералов [5].

Представляет интерес оценка гидравлических свойств отходов угледобычи. Близость химического и минералогического составов портландцементного клинкера и отвалной породы позволяет рассчитывать на ее использование в производстве цемента. Однако при этом необходимо дополнительно учитывать ряд факто-

ров: способность сырья распадаться на оксиды при относительно низких температурах, отсутствие образования промежуточных труднорастворимых соединений, скорость взаимодействия компонентов с СаО, возможности уменьшения энергопотерь. О некоторых из этих фактов можно судить косвенно. Так, например, низкое содержание оксидов щелочных металлов и магния в исследованных породах не будет предрасполагать к образованию при обжиге неравновесных соединений, затрудняющих образование  $C_2A$  и  $C_3S$  – снижение энергопотерь прогнозируется при сгорании в печи углеродной части породы.

О наличии гидравлической активности породы можно судить по результатам оценки количества поглощенной извести СаО: измельченную навеску средней пробы терриконной породы (10 г) выдерживали в растворе СаО с исходной концентрацией 5,625 % – концентрация СаО контролировалась во времени в процессе взаимодействия с породой. Экспериментальные результаты представлены в табл. 3.

Сравнение полученных данных с данными литературных источников показывает, что величина поглощения СаО велика и превышает таковые значения для глиежей – 30 мг/г за 30 суток, горелых пород терриконов – 50 мг/г и кремнеземистых, железистых горелых пород Кузбасса – 40–130 мг/г извести [9]. Полученные в настоящей работе величины поглощения извести определены за менее длительный срок – 3 суток, что необходимо учитывать при сравнении с литературными данными. Поглощительная способность изученных отвальных пород сравнима с количественными показателями для кислых гидравлических добавок: опаловидных пород (трепелов, диатомитов, опок) – 250–400 мг/г [10]. Столь высокая поглощительная способность свидетельствует о значительной гидравлической активности и возможности использования отвальных пород в качестве активных добавок к цементному клинкеру, которые должны поглощать не менее 50 мг/г извести за 30 суток [6].

Высокая гидравлическая активность отвальных пород косвенно подтверждается определением адсорбционной активности. Сорбционная емкость пород зависит от многих факторов – температуры обжига, содержания углистых примесей, адсорбционной активности глинисто-сланцевых пород и др. На практике прослеживается пря-

мая корреляция между содержанием угля в породе и адсорбционной активностью. В рассматриваемом случае присутствие углистых частиц могло незначительно повысить сорбционную емкость породы. Статическую обменную емкость (СОЕ) породы при поглощении индикатора метиленового синего (МС) определяли по формуле

$$COE = \frac{(C_1 - C_2) \times V}{m}, \text{ мг/г,}$$

где  $C_1$  – начальная концентрация МС, 0,01 г/л;  $C_2$  – концентрация МС после адсорбции, г/л;  $V$  – объем раствора МС при адсорбции, 50 мл;  $m$  – масса навески отвальной угольной породы, 0,5 г.

Изменение оптической плотности раствора МС по сравнению с исходным значением оптической плотности  $D = 1,1$  ( $C_{МС} = 0,01$  г/л) лежит в интервале 0,715–1,098. За 3 суток оптическая плотность максимально уменьшается на 99,8 %. По величине разности оптических плотностей исследованные породы можно отнести к группе адсорбентов, характеризующихся очень высокой адсорбционной активностью. Полученные в эксперименте значения СОЕ (рис. 3) не являются предельными, малая величина СОЕ обусловлена низкой начальной концентрацией МС. О высокой сорбционной емкости отвальной породы свидетельствует величина эффективности сорбционной очистки раствора индикатора: в течение 15 мин – 67,5 %, за 3 суток – максимально высокое значение – 99 %.

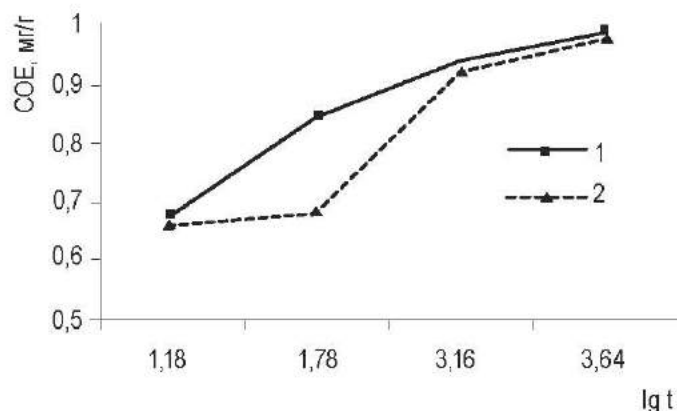


Рисунок 3 – Изменение СОЕ отвальных пород угледобычи во времени (t): 1 – порода шахты «Хмельницкая»; 2 – порода шахты им. Я.М. Свердлова

Таблица 3 – Активность отвальных пород угледобычи по поглощению СаО

Порода шахты	Время контакта породы с раствором СаО, суток	Содержание СаО в растворе, %	Величина поглощения СаО, %	Величина поглощения СаО, мг/г
«Хмельницкая»	1	3,0	2,625	261,2
	3	2,0	3,625	360,7
им. Я.М. Свердлова	1	3,625	2,0	199,0
	3	3,0	2,625	261,2





Гидравлическая активность пород определяется не только содержанием оксидов элементов, но и их соотношениями, описываемыми системой модулей. Часть модулей рассчитана и представлена в табл. 1. Некоторые модули невозможно определить из-за малого содержания основных оксидов.

Согласно величине модуля активности  $M_g$ , порода шахты им. Я.М. Свердлова относится к I сорту кислых шлаков ( $M_g \geq 0,4$ ); порода шахты «Хмельницкая» – ко II сорту кислых шлаков ( $M_g \geq 0,33$ ).

Для реализации отходов в производстве строительных материалов силикатный модуль  $M_c$  должен иметь оптимальные значения 1,7–3,5 [11]. Высвобождение оксида  $Al_2O_3$  после прокаливания породы шахты им. Я.М. Свердлова несколько уменьшает величину  $M_c$  (до 1,8).

Глиноземный модуль  $M_{гн}$  пород, используемых в производстве портландцементного клинкера, должен укладываться в интервал 1,0–2,5 [6]. Для породы шахты «Хмельницкая» его величина превышает границу оптимального интервала.

Классификация образцов как железистых пород относит образцы к высокоактивным, при этом глинисто-железистый модуль  $M_{гж} > 0,45$  [9]. Спеченная порода шахты им. Я.М. Свердлова предположительно является наиболее активной.

Высокие концентрации стеклофазы, оксидов алюминия и железа (III), большие значения модулей  $M_{гн}$ ,  $M_{гж}$ , высокие гидравлические и адсорбционные свойства пород обуславливают возможность их применения в производстве глиноземистого цемента в качестве корректирующих или активных добавок к портландцементному клинкеру или в производстве известково-шлакового вяжущего. При втором направлении использования отвальных пород они должны добавляться не на стадии помола клинкера, а на предшествующей стадии к сырьевой смеси до стадии обжига.

Исследованные отходы угледобычи характеризуются оксидным и минералогическим составом, близким к составу глин (табл. 1), что позволяет рассматривать их как замену глинистого компонента в сырьевой смеси цементного клинкера.

Расчет состава сырьевой смеси проводился согласно рекомендациям [6] по результатам анализа химических составов сырьевых материалов (известняка, отвальной породы, песка, пиритных огарков) и заданным характеристикам проектируемого состава клинкера (коэффициенту насыщения  $KH=0,91$ ; силикатному модулю  $M_c=2,5$ ; глиноземному модулю  $M_{гн}=1,3$ ). Состав № 1 сырьевой смеси цементного клинкера рассчитывался на основании отходов угледобычи шахты «Хмельницкая», а состав № 2 – шахты им. Я.М. Свердлова. Количественные соотношения исходных сырьевых компонентов и расчет-

ный химический состав портландцементного клинкера приведены в табл. 4.

**Таблица 4 – Состав сырьевой смеси и расчетный химический состав клинкера с использованием отходов угледобычи**

Наименование компонента	Массовые доли компонентов, %	
	Состав № 1	Состав № 2
Известняк	77,58	80,25
Отходы угледобычи	10,17	5,78
Песок	9,16	10,36
Огарки	3,09	3,61
Расчетный химический состав клинкера		
$SiO_2$	21,70	21,67
$Al_2O_3$	4,91	4,90
$Fe_2O_3$	3,77	3,77
$CaO$	64,72	64,61
$MgO$	0,17	0,17

Спекание отпрессованных из сырьевых смесей образцов проводилось в криптоловой печи при следующих условиях: образец с отходами шахты «Хмельницкая» подвергался спеканию при 1460 °С, после начала плавления проводилось быстрое охлаждение; образец с отходами шахты им. Я.М. Свердлова – спекание при 1400 °С в течение 2 час и быстрое охлаждение.

Содержание главных оксидов клинкера, участвующих в последующем минералообразовании, в обоих образцах приблизительно одинаково (табл. 5). В образце клинкера с отходами угледобычи шахты им. Я.М. Свердлова отсутствует сера, что является благоприятным фактором с позиций дальнейшего твердения и устойчивости бетона.

При сравнении расчетного оксидного состава клинкера и результатов рентгеновского микроанализа, полученных при спекании образцов, отмечено, что последние характеризуются более низким содержанием  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  (до 1,2 раза) и повышенным содержанием  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$  (1,3–1,8 раза) и  $MgO$  (11,4–14,8 раза).

Оксидный состав образцов цементного клинкера дает возможность охарактеризовать их с позиций использования в производстве вяжущих материалов. В табл. 6 представлены результаты расчетов отдельных модулей как количественных показателей оксидного состава: модуля основности  $M_o$ , силикатного  $M_c$ , гидравлического  $M_{гидр}$ , глинисто-железистого  $M_{гж}$ , глиноземного  $M_{гн}$ , а также коэффициента насыщения  $KH$ , рассчитанного различными методами. Согласно расчетным данным образцы клинкера являются основными ( $M_o > 1$ ). Значения  $M_{гн}$  – ниже указанного оптимального интервала для материалов производства портландцемента, однако другие количественные показатели соответствуют показателям материалов производства вяжущих.

**Таблица 5 – Результаты рентгеновского микроанализа образцов цементного клинкера с использованием отходов угледобычи**

Цементный клинкер с отходами угледобычи шахты «Хмельницкая»				Цементный клинкер с отходами угледобычи шахты им. Я.М. Свердлова			
элемент	массовая доля элемента, %	оксид	массовая доля оксида, %	элемент	массовая доля элемента, %	оксид	массовая доля оксида, %
Ca	48,505	CaO	67,869	Ca	49,603	CaO	69,404
Si	8,248	SiO <sub>2</sub>	17,644	Si	8,273	SiO <sub>2</sub>	17,698
Al	2,329	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,401	Al	2,138	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,04
Mg	1,163	MgO	1,929	Mg	1,520	MgO	2,521
Fe	4,651	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,650	Fe	3,503	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,009
Cr	0,323	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,472	Cr	0,375	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,548
Ti	0,370	TiO <sub>2</sub>	0,618	Ti	0,468	TiO <sub>2</sub>	0,78
S	0,167	SO <sub>3</sub>	0,418	O	34,120		
O	34,243						

**Таблица 6 – Оценка цементного клинкера с отходами угледобычи согласно модульной классификации**

Модуль	Значение модулей для клинкера с отходами угледобычи шахт	
	«Хмельницкая»	им. Я.М. Свердлова
M <sub>о</sub> [5]	2,43	2,69
M <sub>с</sub> (1,7–3,5) [11]	1,59	1,96
M <sub>гидр</sub> (1,7–2,4) [11]	2,37	2,59
M <sub>г.ж</sub> (> 0,45) [9]	0,63	0,51
M <sub>гп</sub> (1,5–2,5) [11]	0,66	0,81
КН (0,85–0,95) [6]	1,18	1,23
КН по Ли-Паркеру (85–100) [11]	115,2	120,5
КН по Кинду-Джангу (0,92–0,95) [11]	0,93	0,98

\* В скобках указаны оптимальные значения модулей для оксидного состава портландцементного клинкера

Образцы цементного клинкера с отходами угледобычи характеризуются высокими гидравлическими свойствами. Гидравлический модуль M<sub>гидр</sub> достаточно высокий для обоих образцов. Рассчитаны высокие значения КН без учета поправок на количество CaO, связанное с серным ангидридом SO<sub>3</sub>, и на содержание свободной извести и кремнекислоты, что может быть установлено лишь в процессе производства. Значения КН по Ли-Паркеру и Кинду-Джангу также высоки.

Однако заданные характеристики прогнозируемых составов клинкеров (значения КН, M<sub>с</sub>, M<sub>гп</sub>) не совпадают со значениями, полученными при расчете по данным рентгеновского микроанализа (отмечено некоторое повышение КН и значительное снижение M<sub>с</sub> и M<sub>гп</sub>), что может быть связано с влиянием золы, образующейся при сгорании углистых веществ отходов угледобычи.

Важной характеристикой клинкера является его минералогический состав, определенный методом рентгенофазового анализа. Найдены следующие

фазы минералов в образце клинкера с отходами шахты «Хмельницкая»: 54CaO·16SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MgO – алит, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – ларнит, Ca<sub>2</sub>(Al,Fe)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – браунмиллерит, Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> – алит, Ca<sub>14</sub>Mg<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>8</sub> – бредигит, Ca<sub>2</sub>Al(Al,Si)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – геленит, Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; в образце клинкера с отходами шахты им. Я.М. Свердлова – 54CaO·16SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MgO, Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Ca<sub>2</sub>(Al,Fe)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaAl<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> – маргарит, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Фазы указаны в порядке уменьшения их содержания, следовательно, основной фазой в обоих образцах является оксид-силикат кальция-магния-алюминия 54CaO·16SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MgO.

Для технологии вяжущих веществ в образцах цементного клинкера важными являются несколько минералов, представляющих основу портландцементного клинкера. Минералы ларнит и бредигит – β- и α'-формы двухкальциевого силиката входят в состав белита, который при обычных температурах находится в термодинамически неустойчивом состоянии, что объясняет его гидравлическую активность [12]. Получению метастабильных высокотемпературных модификаций C<sub>2</sub>S способствовало быстрое охлаждение клинкера и использование шлаковых сырьевых материалов.

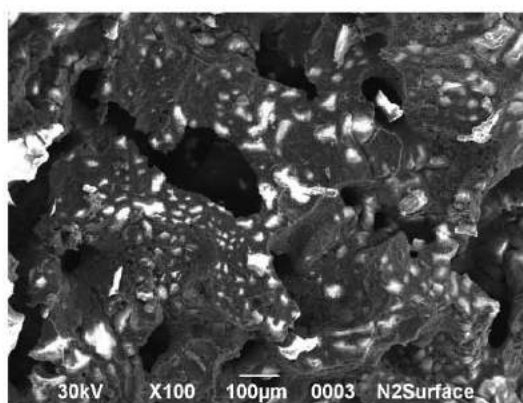
Соединение 3CaO·SiO<sub>2</sub> (C<sub>3</sub>S), образовавшееся в цементном клинкере, является алитом. В более широком понимании алит представляет собой группу твердых растворов в трехкальциевом силикате. Обнаруженный состав алита 54CaO·16SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MgO относится к наиболее распространенным. При обычных условиях алит находится в переохлажденном состоянии и обладает высокой гидравлической активностью, увеличивающейся с ростом количества дефектов структуры, возникающих вследствие наличия примесей в материале. Подобная ситуация наблюдается при использовании отходов производства.

Браунмиллерит и трехкальциевый алюминат – это минералы портландцементного клинкера, обладающие

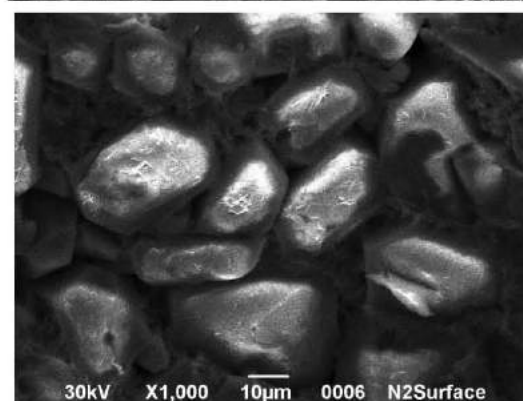


вяжущими свойствами. Гидравлические свойства не проявляют минералы геленит и маргарит, однако они составляют меньшую массовую часть клинкера.

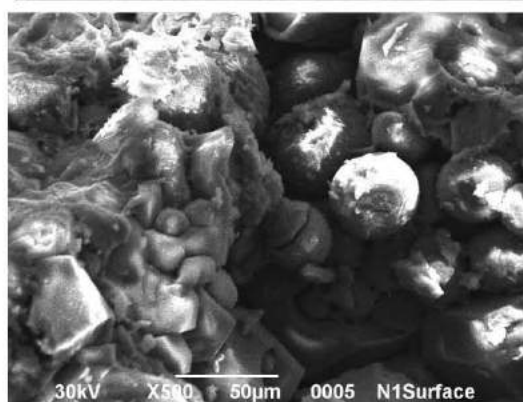
Спеченные частицы цементного клинкера состоят из обломков разной степени окатанности, вплоть до сферических (рис. 4). За короткое время зерна не успели хорошо спечься – в результате конгломераты имеют зернистое строение. Отсутствие плотной стекловидной массы больших размеров способствует облегчению помола клинкера. Основной вид пор – это пустоты сложной формы размером 300–500 мкм, образовавшиеся в результате неплотной укладки частиц в процессе агрегирования и испарения капелек воды (рис. 4а).



а



б



в

Рисунок 4 – Микрофотографии поверхности частиц цементного клинкера с отходами угледобычи шахт: а, б – им. Я.М. Свердлова, в – «Хмельницкая» при увеличении а – 100, б – 1000, в – 500

По склонности к агрегированию сырьевые смеси делят на две группы, к первой из которых относятся оба образца цементного клинкера, а именно: при силикатном модуле  $M_c < 2$  и глиноземистом модуле  $M_{гн} < 1,5$  смесь интенсивно агрегируется при 1300–1400 °С [5] – в проведенном эксперименте температура не поднималась выше 1460 °С. Кроме того, независимо от химического состава, слипаемость увеличивается с повышением температуры от 1300 до 1500 °С, что связано с увеличением количества расплава.

Форма сростков кристаллов внутренней части зерен (рис. 4б, 4в) обуславливает их принадлежность к определенным минералам. Минерал белит хорошо кристаллизуется при температурах выше 1500 °С с образованием агрегатов кристаллов призматической и игольчатой формы. На микрофотографиях подобные образования не выявлены. Кристаллы браунмиллерита также имеют призматическую форму. Сростки кристаллов гексагональной формы (рис. 4б) по минералогической природе являются алитом и образуются при длительном пребывании сырьевого материала в зоне высоких температур. Крупнокристаллические структуры обычно появляются при длительном обжиге клинкера [13] – быстрое охлаждение зерен клинкера также вызвало правильную кристаллизацию минералов.

Еще одним фактором, способствующим правильной кристаллизации алита, является количество расплава, оцениваемое по величине  $M_{гн}$ . Уменьшение величины  $M_{гн}$  с 1,28 до 0,32–0,64 [13] приводит к появлению в спеках достаточно правильных гексагональных кристаллов (в рассматриваемых случаях  $M_{гн} \leq 0,81$ ). Присутствие железистой жидкой фазы приводит к формированию кристаллических разрезов алита округлой формы (рис. 4в).

Углистые частицы отходов угледобычи изначально равномерно распределены в сырьевом материале. В подобных условиях кристаллизация минералов клинкера существенно не меняется [13].

## ВЫВОДЫ

Исходя из экспериментальных данных по химическому оксидному и минералогическому составам отходов угледобычи и вследствие изучения их гидравлических свойств по совокупности количественных модульных показателей материалов отходы угледобычи шахт «Хмельницкая» и им. Я.М. Свердлова можно рекомендовать в производстве портландцементного клинкера в диапазоне 5,78–10,17 % вместо глинистого компонента.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Майдуков, Г.Л.** Эколого-экономический анализ твердых отходов угольных предприятий / Г.Л. Майдуков, Б.И. Кислов, М.Е. Григорюк // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2009. – № 1. – С. 42–48.
2. **Парфенюк, А.С.** Альтернативное решение проблемы твердых отходов в Украине / А.С. Парфенюк, С.И. Антонюк, А.А. Топоров // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2002. – № 4. – С. 36–41.
3. **Буравчук, Н.И.** Перспективные направления утилизации отходов добычи и сжигания углей / Н.И. Буравчук, О.В. Гурьянова, Е.П. Окорочков, Л.Н. Павлова // Сотрудничество для решения проблемы отходов : матер. V Междунар. конф. – Х., 2008. – С. 86–88.
4. **Уханёва, М.И.** Химическая оценка отходов угледобычи / М.И. Уханёва, Э.Б. Хоботова // Вісник Харківського національного університету. Сер. Хімія. – 2010. – № 895, вип. 18 (41). – С. 260–268.
5. **Бутт, Ю.М.** Портландцементный клинкер / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М. : Стройиздат, 1967. – 303 с.
6. Справочник по производству цемента / под ред. И.И. Холина. – М. : Госстройиздат, 1963. – 851 с.
7. **Перепелицын, В.А.** Основы технической минералогии и петрографии / В.А. Перепелицын. – М. : Недра, 1987. – 255 с.
8. **Лазаренко, Е.К.** Курс минералогии / Е.К. Лазаренко. – К. : Гос. изд-во техн. лит-ры Украины, 1951. – 687 с.
9. **Книгина, Г.И.** Строительные материалы из горелых пород / Г.И. Книгина. – М. : Стройиздат, 1966. – 297 с.
10. **Бутт, Ю.М.** Шлаковые цементы без добавок – возбудителей твердения / Ю.М. Бутт, Е.Л. Горбаковская, Л.Д. Вайсфельд // Сб. трудов РОСНИИМС : № 3. – М. : Промстройиздат, 1953. – С. 112–117.
11. **Кужварт, М.** Неметаллические полезные ископаемые / М. Кужварт. – М. : Мир, 1986. – 427 с.
12. Физическая химия силикатов / А.А. Пащенко, А.А. Мясников, Е.А. Мясникова и др. ; под ред. А.А. Пащенко. – М. : Высшая школа, 1986. – 368 с.
13. **Будников, П.П.** Гранулированные доменные шлаки и шлаковые цементы / П.П. Будников, И.Л. Значко-Яворский. – М. : Госстройиздат, 1953. – 223 с.

*Поступила в редакцию 15.04.2011*

Досліджено мінералогічний і оксидний склади відвальних порід вугільних шахт та їх спечених зразків. Установлено високу гідралічну та адсорбційну активність териконних порід. Показано можливість застосування відходів вугледобутку як сировинного компонента цементного клінкеру.

Mineralogical and oxide composition of recrement of coal mines and its sintered samples are investigated. The high hydraulic and adsorptive activity of waste heaps is determined. The possibility of using coal mining waste as a raw component of the cement clinker is shown.