

*М. И. Уханёва, д-р хим. наук Э. В. Хоботова,  
канд. техн. наук С. Н. Толмачёв  
(Харьковский национальный автомобильно-дорожный  
университет, г. Харьков, Украина)*

## **Комплексное вяжущее с использованием горелой породы**

### **Введение**

Одной из разновидностей крупнотоннажных отходов угледобывающей отрасли являются горелые породы терриконов. Использование же ресурсного потенциала отходов угольного производства не превышает 7%. Максимальное повышение уровня утилизации отходов угледобычи — чрезвычайно важная эколого-экономическая задача как средство для повышения уровня безотходности производства и эффективной защиты окружающей природной среды [1].

Горелая шахтная порода, образующаяся в результате естественного самообжига глин и сланцев в объеме терриконика, по своим физико-химическим свойствам является ценным сырьем для производства широкого спектра строительных материалов [2]. Как и другие обожженные глинистые материалы, горелые породы обладают активностью по отношению к извести и используются как гидравлические добавки в вяжущих известково-пуццоланового типа, портландцементе [3; 4] и автоклавных материалах. Высокая адсорбционная активность и сцепление с органическими вяжущими позволяют применять их в асфальтовых и полимерных композициях. Горелые породы имеют керамическую природу и могут применяться при производстве жаростойких бетонов и пористых заполнителей. Некоторые горелые породы имеют пониженную среднюю плотность, что позволяет использовать их в качестве заполнителей для легких растворов и бетонов [5].

Таким образом, возможности применения горелых пород в производстве строительных материалов весьма разнообразны. В то же время химико-минералогическая неоднородность горелых пород вынуждает в каждом конкретном случае проводить полный комплекс экспериментальных исследований для целевой ориентации в качестве, составе и свойствах этих отходов.

Целью работы являлось повышение уровня утилизации горелой породы террикона шахты «Ольховатская» (Донецкая обл.) за счет усовершенствования состава вяжущего, содержащего в качестве гидравлически активного компонента горелую породу.

### Экспериментальная часть

Рассеивание представительной пробы горелой породы шахты «Ольховатская» на отдельные гранулометрические фракции проводилось с помощью набора сит. Средний гранулометрический состав горелой породы следующий, %: > 20 мм — 26; 10—20 мм — 14; 5—10 мм — 16,7; 2,5—5 мм — 17,3; 1,25—2,5 — 8; 0,63—1,25 мм — 4,7; < 0,63 мм — 13,3. Значительный вклад крупных фракций свидетельствует о том, что исходные пустые породы были прочные и твердые, поэтому материал не подвергся естественному измельчению в результате обжига [6].

Минералогический состав горелой породы изучен с помощью рентгенофазового анализа, выполненного на порошковом дифрактометре «Siemens D500» в медном излучении с графитовым монохроматором [7]. Использовано примерно по 0,5 см<sup>3</sup> каждого образца. Полнопрофильные дифрактограммы измерены в интервале углов  $5 < 2\theta < 120^\circ$  с шагом 0,02° и временем накопления 15 с в каждой точке. Первичный поиск фаз выполнен по картотеке PDF-1 [8], входящей в программное обеспечение дифрактометра, после чего был выполнен расчет рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [9].

Гамма-спектрометрический анализ выполнен на сцинтиляционном гамма-спектрометре СЕГ-001 «АКП-С». При этом исследуемая проба помещалась в сосуд Маринелли объемом 1 л. Время измерения активности естественных радионуклидов в среднем составляло 2,5 ч. Предел допускаемой основной погрешности измерения активности для геометрии «Маринелли» ( $P = 0,95$ ) не более 25 %. Для обработки результатов измерений использовалось программное обеспечение Akwin.

Гидравлическая активность горелой породы определена по количеству поглощенной извести СаО. В насыщенном растворе извести плотностью 0,995 г/см<sup>3</sup> и начальной концентрацией 5,625 % выдерживали навеску измельченной горелой породы массой 10 г. Содержание активного СаО в растворе через 1 и 3 суток определяли титриметрическим методом согласно ГОСТ 22688—77.

Адсорбционная активность горелой породы изучена спектрофотометрическим методом на приборе «SPEKOL 11» при поглощении метиленового синего (МС) из раствора исходной концентрации 0,01 г/л при  $\lambda = 620$  нм. Минимальное время контакта навески адсорбента 0,5 г с раствором МС объемом 50 мл составляло 15 мин. Образец горелой породы предварительно измельчали до прохождения через сито 0,125 мм.

## Результаты и их обсуждение

**Минералогический состав** горелой породы определялся для образцов трех фракций:  $> 20$  мм и  $< 0,63$  мм, которые характеризуются самой низкой и самой высокой удельной радиоактивностью соответственно, и 2,5—5 мм, для которой характерна средняя радиоактивность. Рентгенофазовым анализом обнаружены следующие минералы в составе горелой породы: кварц  $\text{SiO}_2$  (33,7—46,5 %), брусит  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,55—10,3 %), гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2,96—7,79 %), альбит  $0,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  (2,3—8,8 %) и иллит  $0,5\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  (39,4—51,1 %).

Основными минеральными компонентами образцов горелой породы являются кварц и гидроксоалюмосиликат калия, содержание которых выше в крупных фракциях, чем в мелкой. Незначительное количество гидрофосфата кальция и алюмосиликата натрия содержится преимущественно в мелкой фракции, при этом последняя фаза отсутствует в крупной фракции. Положительной чертой при оценке горелых пород в качестве компонента вяжущего является отсутствие несгоревшего угля и колчеданов.

По наличию определенных фаз можно приблизительно определить температуру обжига горелой породы. Отсутствие метакаолинита  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и силлиманита  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  может свидетельствовать о температуре обжига породы в терриконе свыше 600 °С. Отсутствие же углистых примесей позволяет предположить, что температура обжига достигала 900—1000 °С [6]. О повышенном самообжиге породы в терриконе свидетельствует величина водопоглощения, равная 3,24 %, определенная в соответствии с ГОСТ 12730.3—78.

Важными показателями являются химическая и гидравлическая активность горелых пород, которые можно охарактеризовать расчетным путем по показателям: модулю активности ( $M_a$ ), силикатному модулю ( $M_c$ ) и глинитно-железистому модулю ( $M_{г.ж.}$ ), которые рассчитывались по формулам

$$M_a = (\text{Al}_2\text{O}_3) : (\text{SiO}_2),$$

$$M_c = (\text{SiO}_2) : (\text{Al}_2\text{O}_3),$$

$$M_{\text{г.ж.}} = (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) : (\text{SiO}_2).$$

Результаты расчетов  $M_a$ ,  $M_c$  и  $M_{\text{г.ж.}}$  по суммарному содержанию оксидов в кристаллических фазах фракций представлены в таблице.

Таблица

Процентное содержание оксидов элементов в образцах горелой породы разных фракций и величина их модулей активности, силикатного и глинисто-железистого

Фаза	Фракция < 0,63 мм			Фракция 2,5—5 мм			Фракция >20 мм		
	Массовая доля, %			Массовая доля, %			Массовая доля, %		
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SiO <sub>2</sub>	33,7	—	—	39,5	—	—	46,5	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	7,79	—	—	6,5	—	—	2,96
CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,5Na <sub>2</sub> O·0,5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3SiO <sub>2</sub>	6,0	1,72	—	1,58	0,45	—	—	—	—
0,5K <sub>2</sub> O·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·1,5H <sub>2</sub> O	11,9	20,2	—	15,4	26,2	—	13,9	23,63	—
Суммарное содержание оксида по всем минералам фракции	51,6	21,92	7,79	56,48	26,65	6,5	60,4	23,63	2,96
$M_a$	0,42			0,47			0,39		
$M_c$	2,35			2,12			2,56		
$M_{\text{г.ж.}}$	0,58			0,59			0,44		

Чем больше модуль активности и меньше силикатный модуль, тем выше химическая активность и сильнее выражены гидравлические свойства пород. В среднем величина силикатного модуля укладывается в границу до 2,4 для кислых скрытоактивных пород [6].

Классификация образцов по активности как железистых горелых пород показывает, что все три фракции горелой породы относятся к высокоактивным ( $M_{\text{г.ж.}} > 0,45$ ) [6].

Таким образом, в результате незначительного отличия образцов породы разных фракций по химическому составу и гидравлическим свойствам разделение ее на отдельные гранулометрические фракции не является целесообразным.

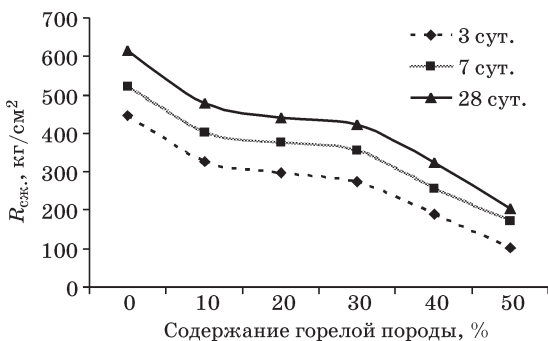


Рис. 1. Зависимость прочности при сжатии образцов комплексного вяжущего от содержания горелой породы при формовании образцов виброуплотнением

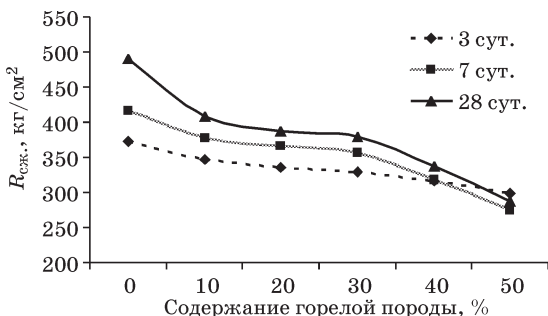


Рис. 2. Зависимость прочности на сжатие образцов комплексного вяжущего от содержания горелой породы при формовании образцов прессованием

кг. Подобные материалы могут использоваться в строительстве без ограничения.

**Оценка гидравлической активности горелой породы.** Гидравлическая активность горелых пород обусловлена содержанием в них активных форм  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , вступающих в реакцию с известью. Поглощительная способность горелых пород шахты «Ольховатская», которая через 24 ч составляла 211,4 мг/г, а через 3 суток — 323,4 мг/г, сравнима с количественными показателями для кислых гидравлических добавок: опаловидных пород (трепелов, диатомитов, опок) — 250—400 мг/г [10]. Такая высокая поглощительная способность свидетельствует о значительной гидравлической активности и возможности использования горелых пород в качестве активной добавки к цементному клинкеру.

**Результаты гамма-спектрометрического анализа.** Гамма-спектрометрическое исследование позволило определить удельные активности естественных радионуклидов и среднюю эффективную удельную активность ( $C_{эф.}$ ) горелой породы. Согласно величине  $C_{эф.}$  представительная проба горелой породы (251 Бк/кг), как и ее отдельные фракции (240—305 Бк/кг), относится к I классу радиационной опасности строительных материалов, для которого  $C_{эф.}$  не должна превышать величину 370 Бк/

Высокая гидравлическая активность горелой породы подтверждена в опытах по определению адсорбционной активности.

Изменение оптической плотности ( $D$ ) раствора МС по сравнению с начальным значением  $D = 1,1$  ( $C_{МС} = 0,01$  г/л) лежит в интервале 0,61—1,096. За 3 суток оптическая плотность уменьшается на 99,6 %. По величине разницы оптических плотностей исследованную породу можно отнести к группе адсорбентов, которые характеризуются очень высокой адсорбционной активностью и величиной емкости поглощения 5—30 мг-экв [6]. О высокой сорбционной емкости горелой породы свидетельствует величина эффективности сорбционной очистки раствора индикатора: в течение 15 мин она достигает 59 %, за сутки выходит на максимально высокое значение 97,5 %.

**Подбор содержания компонентов вяжущего.** Были испытаны образцы комплексного вяжущего с содержанием горелой породы 10, 20, 30, 40 и 50 %, портландцементный клинкер — остальное. Формование образцов происходило с помощью виброуплотнения и прессования.

Испытания образцов нагрузкой проводились в соответствии с ГОСТ 310.4 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии». Зависимость прочности при сжатии образцов комплексного вяжущего от содержания горелой породы при формовании образцов виброуплотнением через 3, 7 и 28 суток показана на рис. 1. Рис. 2 характеризует зависимость прочности на сжатие образцов комплексного вяжущего от содержания горелой породы при формовании образцов прессованием. Стабилизация показателей прочности при сжатии независимо от условий формования образцов происходит в диапазоне 10—30 % содержания горелой породы в составе вяжущего.

## Выводы

Расширение диапазона введения горелой породы как гидравлически активного компонента комплексного вяжущего до 10—30 % не ухудшает его физико-механические свойства.

Предложенное комплексное вяжущее имеет следующие преимущества: решает экологическую проблему утилизации крупнотоннажных отходов угледобычи в производстве вяжущего, которое отвечает требованиям радиационной безопасности и требованиям к физико-механическим свойствам марки М 400;

расширяет сырьевую базу и снижает расходы на производство вяжущих материалов.

### 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. *Рязанов А. Н.* Физико-механические свойства и технология горелопородных бетонов / А. Н. Рязанов, П. Е. Крыця // Науковий вісник ЛНАУ. — 2009. — № 2. — С. 3—8.

3. UA 38952 A. В'яжуче з використанням відходів вуглеводобутку (варіанти) і спосіб його одержання / Чернишов С. І., Потапов Ю. О., Філіпов Б. Є. [та ін.]. — № 2000126945; заявл. 05.12.2000; опубл. 15.05.2001, Бюл. № 4.

4. UA 13978. В'яжуче для бетонів / Саницький М. А., Боднар Ю. В., Соболев Х. С. [та ін.]. — № 5015106/SU; заявл. 08.07.1991; опубл. 25.04.1997, Бюл. № 2.

5. *Дворкин Л. И.* Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. — Ростов н/Д: Феникс, 2007. — 368 с.

6. *Книгина Г. И.* Строительные материалы из горелых пород / Г. И. Книгина. — М.: Стройиздат, 1966. — 297 с.

7. *Бокий Г. Б.* Рентгеноструктурный анализ: в 2 т. / Г. Б. Бокий, М. А. Порай-Кошиц. — М.: Изд-во МГУ, 1964. — Т. 1. — 564 с.

8. JCPDS PDF-1 File // International Committee for Diffraction Data. PA, USA. — 1994.

9. *Rodriguez-Carvajal J.* FullProf. 98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction / J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel // Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography / Newsletter. — 1998. — No. 20. — 26 p.

10. *Бутт Ю. М.* Шлаковые цементы без добавок — возбудителей твердения / Ю. М. Бутт, Е. Л. Горбаковская, Л. Д. Вайсфельд // Сб. тр. РОСНИИМС. — М.: Промстройиздат, 1953. — № 3. — 189 с.

*Рецензент д. т. н. Шабанова Г. Н.*