

## **АКТИВИЗАЦИЯ ИНЕРТНЫХ МИНЕРАЛОВ В ОТВАЛЬНОЙ ПОРОДЕ УГЛЕДОБЫЧИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ**

*В. Г. Кравец, докт. техн. наук, В. В. Ванничная, Л. В. Шайдецкая, инженеры (НТУУ “КПИ”)*

*Розглянуто можливості і наслідки використання фосфоровмісних сполук як активізаторів диспергації молотої породної суміші та утворення твердіючих мінералів на основі горілих відвальних порід – відходів вуглевидобутку.*

При добыче угля в шахтах України в отвалы ежегодно перемещается огромное количество пустых горных пород, состоящих в основном из глинистых или песчанистых сланцев. Реже в породе встречаются известняки и песчаники. В составе этих пород в незначительном количестве содержится уголь (0,9...2,5%), сера и другие органические примеси. Под действием влаги и кислорода воздуха порода, содержащая уголь и серу, самовозгорается, изменяет свой цвет и структуру.

В результате исследований [1] доказана возможность использования горелых пород в строительстве. Кроме того, горелые породы, идущие в отвал при добыче коксующихся и антрацитовых углей, могут применяться для производства местных вяжущих, песка и щебня. Особенно качественными и однородными по составу являются естественные горелые породы.

В результате длительного самообжига отвальные породы претерпевают значительные физико-химические и структурно-текстурные изменения. Соответственно меняются и некоторые физико-механические свойства горелых пород по сравнению со свойствами пород в целике: породы теряют свою пластичность, способность к набуханию, становятся более прочными и водостойчивыми. Авторы [2] считают, что горелые породы приобретают новые качества, позволяющие отнести их к искусственным обожженным керамическим материалам, обладающим достаточно высокими механическими свойствами и устойчивостью против агрессивных факторов внешней среды.

Обладая достаточно высокими физико-механическими свойствами, перегоревшие шахтные породы одновременно являются гидравлически активным материалом [2]. Их реакционная способность обусловливается наличием активных разновидностей окислов железа, алюминия, кремния, образующихся вследствие нарушения молекулярных связей глинистых минералов в процессе самообжига.

Однако получение вяжущего на основе отвальных пород угледобычи осложняется тем, что в их составе практически отсутствуют окислы СаО (1,5...5%), играющие главную роль при получении портландцемента (62...68%), глиноземистого цемента (34...44%). В связи с этим необходимо добавление активных реагентов для вовлечения инертных минералов пород в

химическую реакцию. Такими добавками могут быть фосфорсодержащие вещества: фосфорная кислота техническая и низкосортная (термическая и экстракционная); тройной и двойной суперфосфаты; простой суперфосфат; преципитат; фосфорнокислый натрий; фосфоритная мука; томасшлаки; термические фосфаты и т.д. Химическая активность этих веществ как вяжущих снижается в направлении от первого к последнему.

Необходимость добавления фосфорсодержащих реагентов в состав смеси объясняется тем, что измельченная в муку отвальная порода во время увлажнения слеживается, и далее вода вовнутрь не поступает. Введенная в смесь фосфорная кислота или фосфорсодержащие материалы поглощаются комками отвальной породы. При этом фосфат-ионы расщепляют комки, соединяются с окислами алюминия, железа, магния, калия, натрия, кальция, содержащимися в отвальной породе, и образуют полиминеральные комплексы – водостойчивые соединения в виде фосфатов этих элементов. В связи с этим развивается непрерывный процесс химического поглощения свободной фосфорной кислоты (начинается процесс первичной нейтрализации  $H_3PO_4$ ). Поскольку из всех фосфорсодержащих материалов более дешевыми и легкодоступными являются простые или аммонизированные суперфосфаты, широко применяемые в качестве удобрения, они были применены в экспериментах.

Простой суперфосфат состоит из следующих компонентов:	
двуводный ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) и пятиводный ( $CaSO_4 \cdot 5H_2O$ ) гипс	50...55%
гидрокальцийфосфат ( $Ca(H_2PO_4) \cdot H_2O$ )	30...40%
свободная фосфорная кислота ( $H_3PO_4$ )	5...7 %
остаток, не разлагаемый кислотами	10...13%
нерастворимые водой фосфаты ( $AlPO_4, FePO_4$ )	1...2 %

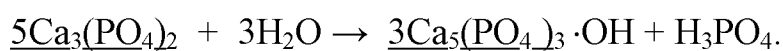
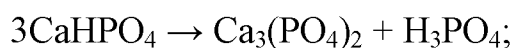
Эти химические соединения в той или иной мере способны переходить при увлажнении смеси в раствор, что благоприятствует их взаимодействию с дисперсной фазой, а также с мелкими и крупными заполнителями бетона и раствора.

В простом суперфосфате содержится 17...20% водорастворимых форм  $P_2O_5$ , в двойном суперфосфате их содержание доходит до 40...45%, что в 2...3 раза повышает его эффективность. Однако двойной суперфосфат значительно дороже, чем простой.

При внесении суперфосфата в смесь в первую очередь происходит растворение в его жидкой фазе свободной фосфорной кислоты и монокальцийфосфата  $Ca(H_2PO_4)_2$  за счет введенной в состав отвальной породы извести  $CaO$ . Перешедший в смесь раствор  $H_3PO_4$  химически поглощается. По мере нейтрализации свободной  $H_3PO_4$  равновесие обратимой реакции смещается в сторону образования преципитата:



После нейтрализации почти всей  $H_3PO_4$  происходит ретроградация преципитата, в результате последовательно образуются труднорастворимый  $\beta$ -трикальцийфосфат и гидроксилпатит [5]:



β-трикальцийфосфат



гидроксилapatит

Следовательно, в процессе гидролиза и ретроградации значительное количество  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в жидком состоянии выделяется из суперфосфата для последующего с ним взаимодействия. Завершение процессов гидролиза и ретроградации фосфорнокислых солей начиная от монокальцийфосфата  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и до получения гидроксилapatита сопровождается выделением до 70% всех анионов фосфорной кислоты, так как в пяти молекулах  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  содержится 10 анионов  $\text{PO}_4^{3-}$ , а в  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{OH}$  содержится 3 аниона  $\text{PO}_4^{3-}$ . Следовательно, в раствор из смеси отвальной породы выделяется 7 анионов из каждых 10 исходных или две трети общего их количества. В составе отвальной породы имеются окислы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и т.д. В связи с этим развивается непрерывный процесс химического поглощения свободной фосфорной кислоты и происходит нейтрализация  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с этими окислами. Вначале образуются одно- и двузамещенные кислые фосфаты в виде  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FeHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ;  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mg}(\text{HPO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и др.

Попутно с нейтрализацией фосфорной кислоты в суперфосфате и образованием перечисленных кислых солей происходит расщепление (разрушение) таких минералов, как ожелезненные глинистые агрегаты, состоящие из каолинита с кварцем и хлоритом, иллиты, лимониты, кальциты, алевроиты, сланцевые аргиллиты и т.д.

Эти процессы идут медленно, что удлиняет сроки твердения вяжущего. По мере завершения первичной нейтрализации свободной фосфорной кислоты начинают развиваться процессы ее вторичной нейтрализации, обусловленные ретроградацией кислых фосфатов. Кислые фосфаты по мере уменьшения концентрации кислоты за счет процессов первичной ее нейтрализации переходят в водорастворимые соединения.

Например, однозамещенный фосфат железа и двузамещенный фосфат алюминия переходят в стабильные соли согласно реакциям



Аналогично этому происходит ретроградация и других кислых фосфатов.

Процессы вторичной нейтрализации и ретроградации фосфорной кислоты при добавлении суперфосфата протекают до тех пор, пока все кислые соли не перейдут в стабильные соединения.

Развитию и завершению этих процессов способствует гидролиз вяжущей смеси из отвальной породы. В результате гидролиза окислы железа и алюминия, соединяясь с фосфорной кислотой, образуют минералы типа

бераунита  $4\text{FePO}_4 \cdot 3\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и вавеллита  $4\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , обладающих вяжущей способностью. Суперфосфат может оказывать закрепляющее воздействие не только за счет выделяемых из раствора фосфат-ионов, но и с помощью других соединений, находящихся в его составе (например, гипса, содержание которого достигает больше половины его веса).

Процесс образования прочных соединений фосфатного вяжущего с окислами в виде фосфорнокислого железа, алюминия, и т.д. в виде



протекает долго.

Следует отметить, что на продолжительность схватывания и твердения смеси с фосфорными вяжущими существенно влияют температурно-влажностные условия. При повышении температуры время схватывания твердения смеси сокращается. После высушивания изготовленных образцов в течение 6...8 часов при температуре 80...100 °С достигается такая прочность при сжатии, которую имеет материал 18...20-дневного возраста при хранении на воздухе. Повышение температуры при уменьшенном испарении влаги в автоклавном режиме ускоряет реакции между фосфорной кислотой и минеральными составляющими смеси.

Из анализа химического, минералогического и физико-механического состава отвальной породы, а также сопоставления этих данных с характеристиками вяжущих (портландцемента, глиноземистых цементов и металлургических шлаков) можно сделать следующие выводы:

в составе отвальной породы угледобычи имеются ценные минералы, содержащие редкие окислы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др. Однако эти окислы находятся в инертном состоянии, что требует их активизации для вступления в химические реакции с целью получения водонерастворимых соединений;

без активизаторов химических реакций отвальные породы угледобычи не обладают достаточной гидравлической активностью, что ограничивает их использование в качестве самостоятельного вяжущего;

в породных отходах угледобычи практически отсутствуют окислы  $\text{CaO}$  (1,5...5%), играющие главную роль при получении вяжущих. Поэтому требуется поиск активных реагентов для вовлечения имеющихся инертных минералов в химическую реакцию.

добавление фосфорсодержащих материалов, в частности простого суперфосфата, ускоряет химические реакции свободных окислов, содержащихся в отвальной породе угледобычи.

1. Баршевский Ю. А. Материалы и изделия из горелых пород Донбасса // Доклад на сессии АС и А УССР по строительным материалам и изделиям. – К.: Госстройиздат УССР, 1957. – 10 с.

2. Данилов Ю. А., Дмитриев В. П., Кравцов А. В. Использование горелых пород в производстве строительных материалов и изделий на их основе // Использование отходов производства угольной промышленности. – Пермь, 1987. – С. 42–48.