

<https://doi.org/10.3176/oil.1992.1.08>

УДК 666.940.41 : 552.541.004.8

*М. В. КОУГИЯ, А. К. ИОГАНСОН, Л. С. ФРАЙМАН*

## ОТХОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕМЕНТА

*M. KOUGIYA, A. JOGANSON, L. FRAIMAN*

## OIL SHALE PROCESSING WASTES AS CEMENT RAW MATERIAL

После окончания реконструкции Сланцевского цементного завода (г. Сланцы, Ленинградская обл., РФ) предполагается использовать там в качестве сырья золошлаковые отходы, которые образуются при сжигании горючего сланца-кукерсита на расположенной поблизости ТЭЦ сланцеперерабатывающего завода (СПЗ) «Сланцы» в количестве 320—380 тонн в год. Однако этого недостаточно для полной загрузки обжиговых агрегатов, и поэтому, чтобы восполнить недостающее, предполагается разрабатывать золоотвалы, в которых накопилось 12 млн. т золы.

Эти запасы, вместе со свежеулавливаемой золой (которая состоит из золошлаков, смываемых водой из-под топочных агрегатов, и золы мультициклонов, основную массу которой тоже сбрасывают в общую систему гидротранспорта), обеспечат завод сырьем на срок более чем в 30 лет.

Таким образом, для изготовления цемента планируется использовать смесь трех видов техногенных продуктов: золы мультициклонов, золошлаков и материала из золоотвалов. В публикуемой статье на основе большого фактического материала характеризуются их свойства. Для сравнения приводятся свойства материалов, применяемых на Сланцевском цементном заводе в настоящее время. Это зола газогенераторных станций (ГГС) и полукокс камерных печей (коксик).

Изучены:

- химический состав материалов (определены как основные оксиды, так и второстепенные «вредные» примеси);
- минералогический состав (как определяющий физико-химические превращения при нагреве);
- пиррофорные свойства (для оценки спекаемости и плавкости);
- физико-химические превращения и взаимодействие материалов при нагреве в составе сырьевых шихт;
- состав и свойства продуктов обжига.

Для всех проб установлен химический и фазово-минералогический состав, изучено их поведение при термообработке — сушке и нагреве до 1300 °С и выше.

Химический анализ показал (таблица), что алюмосиликатный компонент не может быть представлен только свежеуловленной золой — из-за большого содержания в ней щелочей и хлора. Необходимо дополнять ее золой отвалов, в которой в результате выщелачивания содержание вредных примесей заметно уменьшается.

Рентгенофазовый анализ (рис. 1) свидетельствует о том, что в состав коксика входят кальцит и кварц, а также примесь оксида

Химический состав отходов от переработки горючих сланцев, %  
 Chemical composition of oil shale processing waste, % (wt.)

Материал Material	Содержание оксидов в пересчете на прокаленное вещество Oxide content, dry basis										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Cl	Σ
Зола мультициклонов Multicyclone ash	33,18	8,61	5,07	41,50	3,77	3,19	3,62	0,13	0,60	0,29	99,96
Зола мультициклонов после трех месяцев контакта с агрессивным раствором Multicyclone ash after three-months treatment with aggressive solution	31,21	8,62	5,58	42,54	4,76	2,92	3,21	0,20	0,38	—	99,42
Золшлак Slagged ash	34,30	9,18	4,64	40,06	3,60	3,91	3,65	0,13	0,61	0,10	100,18
Зола отвалов Ash dump material	28,06	7,64	5,00	48,85	3,74	3,74	2,61	0,09	0,52	0,05	100,28
Зола ГТС GGs ash	36,49	10,24	3,96	35,70	3,06	5,60	4,69	—	0,50	0,55	100,29
Коксик Coke breeze	38,15	9,25	4,46	34,50	3,57	5,62	—	3,26	0,51	0,05	100,28
Трехслойная горная масса Three-layer rock mass	21,37	5,98	3,26	58,61	3,80	3,82	2,90	0,13	0,34	0,35	100,21
Четырехслойная горная масса Four-layer rock mass	19,71	4,84	3,11	60,51	—	—	—	—	—	—	—



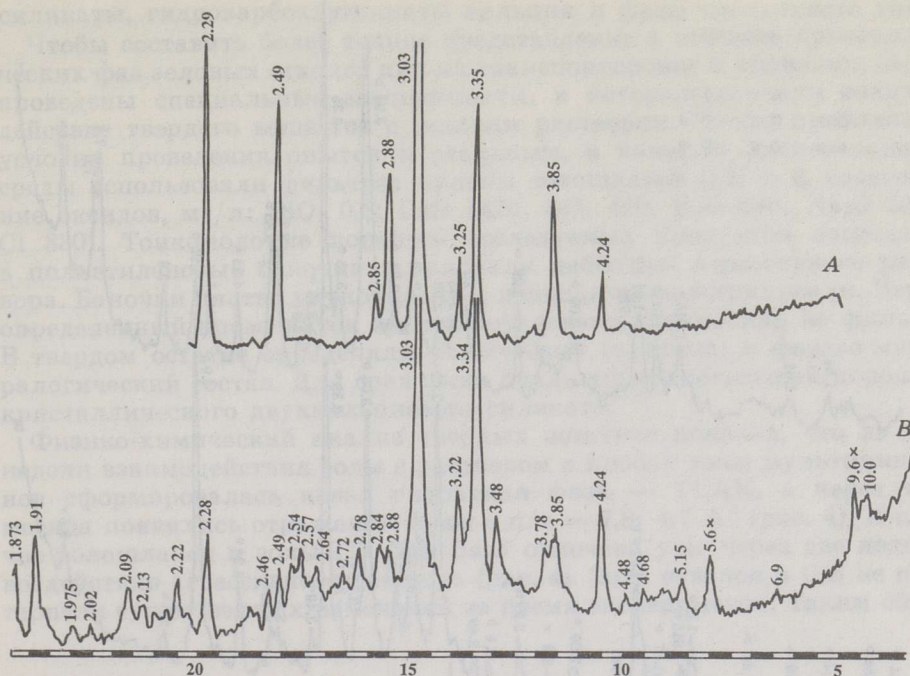


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм проб коксика (А) и золы ГГС (В).  
Условные обозначения те же, что на рис. 3.

Fig. 1. X-ray diffraction photographs of coke breeze (A) and GGS ash (B) samples. Legends as in Fig. 3

кальция, а зола ГГС представляет собой тонкодисперсный материал, содержащий кальцит, кварц, этtringит и гипс.

Микроскопический анализ золы мультициклонов (рис. 2) показал, что, как это было установлено в более ранних исследованиях [1], её основную массу составляют сферические стекловатые частицы, показатель преломления которых близок по значению к показателю преломления мелилитового стекла. Встречаются участки кристаллизации белита. Присутствуют также кристаллические кварц, кальцит и оксид кальция, что подтверждается рентгенофазовым и ИК-спектроскопическим анализом (рис. 3).

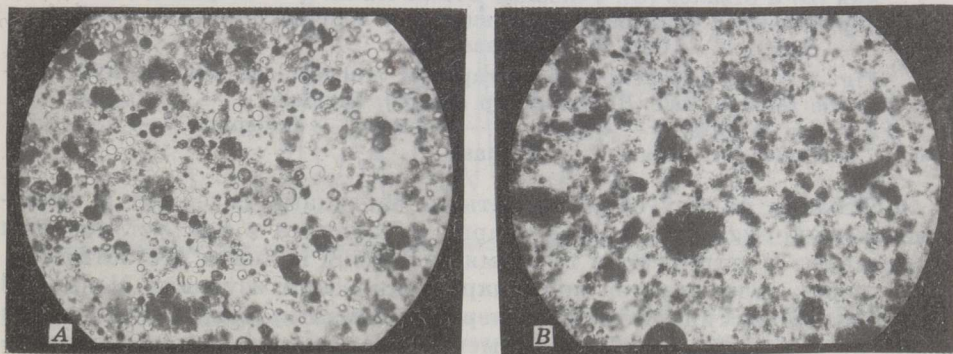


Рис. 2. Микрофотографии золы мультициклонов (А) и отвалов (В).  
× 200

Fig. 2. Photomicrographs of multicyclone ash (A) and dump ash (B).  
× 200

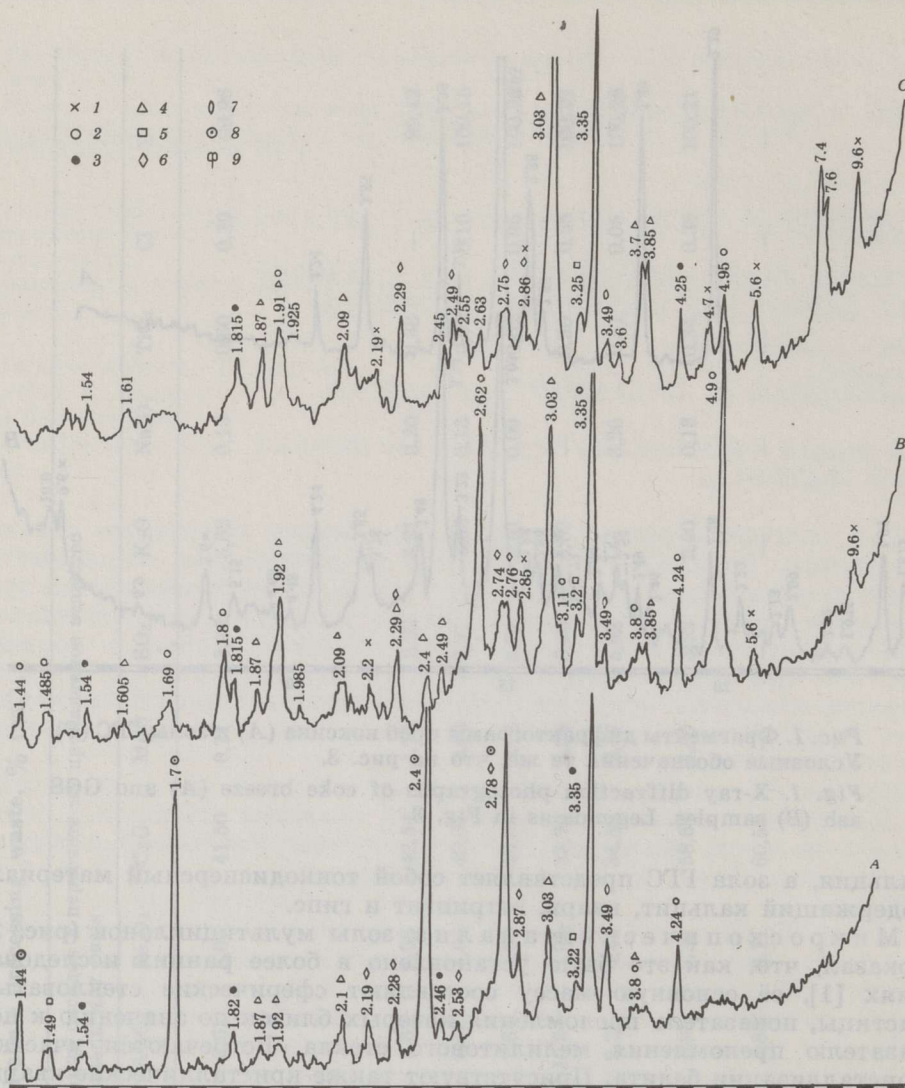


Рис. 3. Дифрактограммы золы мультициклонов (А), гидроудаления (В) и отвалов (С). Условные обозначения: 1 — этtringит, 2 — портландит, 3 — кварц, 4 — кальцит, 5 — полевые шпаты, 6 —  $C_2S$ , 7 —  $CaSO_4$ , 8 —  $CaO$ , 9 — X-фаза

Fig. 3. X-ray diffraction photographs of multicyclone ash (A), hydro-removal ash (B) and dump ash (C). Legends: 1 — ettringite, 2 — portlandite, 3 — quartz, 4 — calcite, 5 — feldspars, 6 —  $C_2S$ , 7 —  $CaSO_4$ , 8 —  $CaO$ , 9 — X-phase

Золошлаки наряду со стекловатыми частицами содержат и тонкодисперсный материал. Кроме кварца и кальцита в них установлены портландит и этtringит, в то время как оксид кальция отсутствует.

В пробах золы отвалов при микроскопическом изучении выявлены стекловатые частицы и тонкодисперсные цементирующие образования (рис. 2). На дифрактограммах имеются достаточно сильные отражения в области 2—5—20°. Следует отметить, что в рассматриваемом интервале межплоскостных значений наиболее сильные рефлексы принадлежат нескольким соединениям, наличие которых предположительно в золе отвалов. Это гипс, гидрогранаты  $C_4AH_{13}$  и  $C_4FH_{13}$ , гидро-



силикаты, гидрокарбоалюминаты кальция и фазы цеолитового типа.

Чтобы составить более точное представление о генезисе кристаллических фаз золовых отходов при их транспортировке и хранении, были проведены специальные эксперименты, в которых изучали взаимодействие твердого вещества с жидким раствором. Чтобы приблизить условия проведения опытов к реальным, в качестве дисперсионной среды использовали фильтрат пульпы золошлаков ( $\text{pH} > 8$ , содержание оксидов, мг/л:  $\text{SiO}_2$  0,3;  $\text{CaO}$  1470;  $\text{SO}_3$  486;  $\text{K}_2\text{O}$  890;  $\text{Na}_2\text{O}$  20,8;  $\text{Cl}$  330). Тонкомолотые порошки исследуемых продуктов помещали в полиэтиленовые баночки и заливали избытком агрессивного раствора. Баночки плотно укупоривали и периодически встряхивали. Через определенный промежуток времени суспензию переносили на фильтр. В твердом остатке определяли химический (таблица) и фазово-минералогический состав. Для сравнения брали тонкодисперсный порошок кристаллического двухкальциевого силиката.

Физико-химический анализ твердых остатков показал, что за две недели взаимодействия золы с раствором в пробах золы мультициклонов сформировалась новая гидратная фаза — ГСАК, а через три месяца появились отражения фазы с  $d/n = 7,8; 4,7 \text{ \AA}^\circ$  (рис. 4). В случае золошлаков и золы ГГС эта фаза отмечена уже через две недели воздействия агрессивного раствора (рис. 4). Зола отвалов и  $\text{C}_2\text{S}$  не претерпели существенных изменений за время эксперимента. Таким обра-

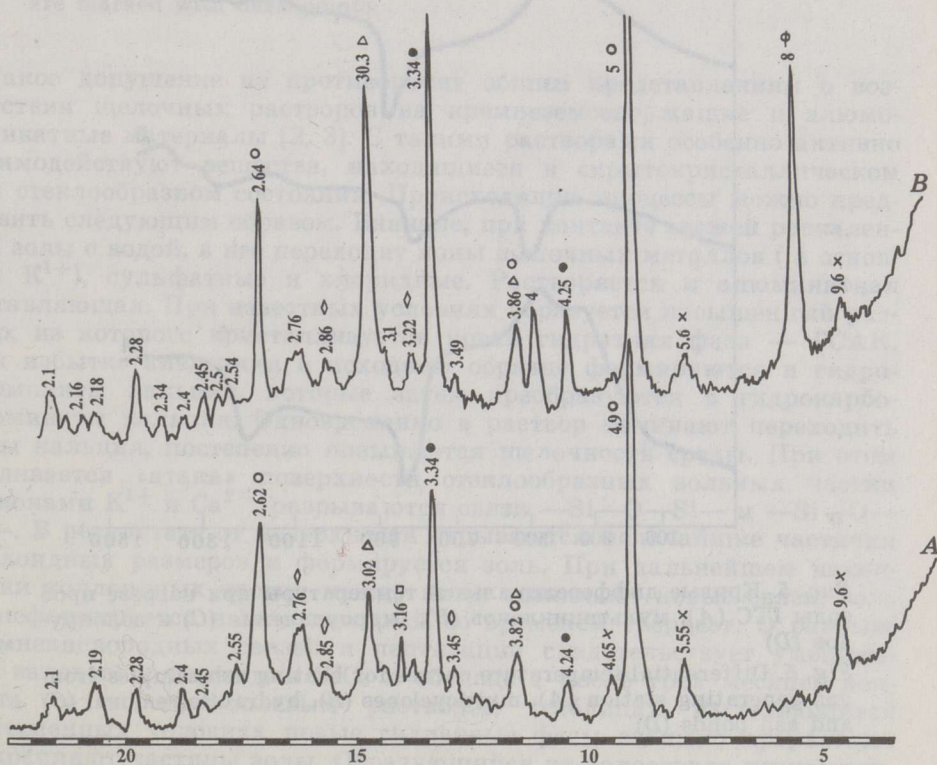


Рис. 4. Дифрактограммы золы мультициклонов после двухнедельного (А) и трехмесячного (В) взаимодействия с агрессивным раствором. Условные обозначения те же, что на рис. 3

Fig. 4. X-ray diffraction photographs of multicyclone ash after 2-weeks (A) and after 3-months (B) treatment with aggressive salt solution. Legends as in Fig. 3

зом выявлено, что под воздействием щелочно-солевого раствора техногенные продукты в значительной мере трансформируются, их вещественный состав постепенно усложняется за счет образования новых фаз.

В уточнении природы этих фаз существенную роль играют характеристики влагоотдачи. Их определяли при помощи термоанализатора, причем он работал в режиме, обеспечивающем квазиравновесные условия проведения опытов. На рис. 5 представлены термогравиметрические кривые для золы отвалов и для сравнения — для золы ГГС. У второго образца, содержащего этtringит, потеря массы произошла в один этап в узком интервале температур. В первом образце, в состав которого помимо гидросульфоалюмината кальция входила исследуемая фаза, потеря массы зарегистрирована в виде двух ступеней на ТГ-кривой. Первая ступень аналогична кривой 1, вторая, меньшая по величине, простирается в более широком интервале температур — от 120 до 250 °С.

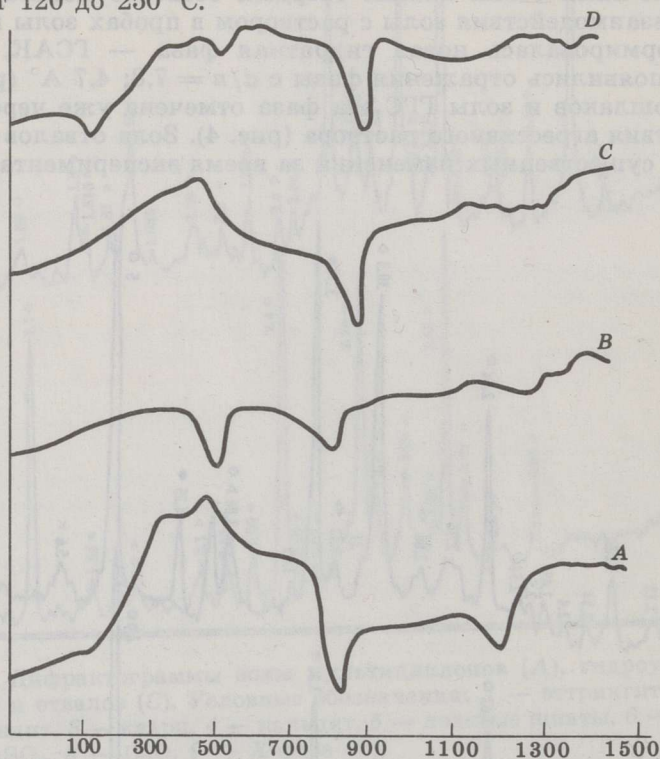


Рис. 5. Кривые дифференциальной температуры при нагреве проб золы ГГС (А), мультициклонов (В), гидроудаления (С) и золопрудов (D)

Fig. 5. Differential temperature curves for heating ash samples from gas generating station (A), multicyclones (B), hydraulic removal (C) and ash ponds (D)

Рентгенофазовый анализ показал, что термообработка при 150 °С в течение 2 ч способствует разложению этtringита, а после нагрева при 250 °С разлагается и исследуемая фаза (рис. 6). Судя по характеру дегидратации, можно предположить, что эта фаза представляет собой тонкопористый материал, из узких каналов которого при нагревании постепенно удаляется гидратная вода. Это могут быть гидрокарбоалюминаты кальция и вещества цеолитового типа.



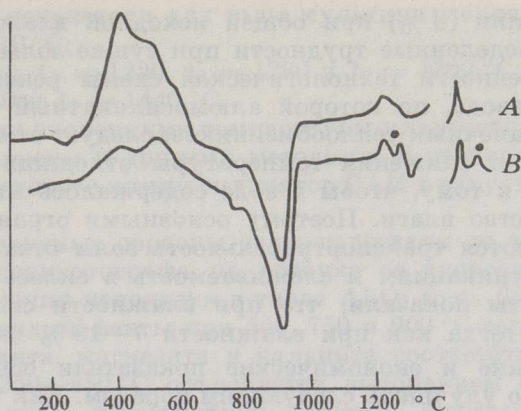


Рис. 6. Кривые дифференциальной температуры при нагреве сырьевых шихт на основе золы отвалов (А) и ГГС (В). Точками обозначено плавление сульфатсодержащих фаз и их кристаллизация при охлаждении

Fig. 6. Differential temperature curves for heating of raw mixes: A — on the basis of dump ash, B — on the basis of GGS ash. Fusion of sulphate-bearing phases and their crystallization when cooled are marked with dark points

Такое допущение не противоречит общим представлениям о воздействии щелочных растворов на кремнеземсодержащие и алюмосиликатные материалы [2, 3]. С такими растворами особенно активно взаимодействуют вещества, находящиеся в скрытокристаллическом или стеклообразном состоянии. Происходящие процессы можно представить следующим образом. Вначале, при контакте свежей раскаленной золы с водой, в нее переходят ионы щелочных металлов (в основном  $K^{1+}$ ), сульфатные и хлоридные. Растворяется и алюминатная составляющая. При известных условиях образуется насыщенный раствор, из которого кристаллизуется новая гидратная фаза — ГСАК. При избытке алюминия в исходном образце формируются и гидроалюминаты кальция, которые затем преобразуются в гидроксиды алюмината кальция. Одновременно в раствор начинают переходить ионы кальция, постепенно повышается щелочность среды. При этом усиливается «атака» поверхности стеклообразных зольных частиц катионами  $K^{1+}$  и  $Ca^{2+}$ , разрываются связи  $-Si-O-Si-$  и  $-Si-O-Al-$ . В результате от поверхности отрываются мельчайшие частички коллоидных размеров и формируется золь. При дальнейшем накоплении коллоидных частиц между ними возникают новые связи, золь трансформируется в гель, который со временем твердеет. О разрыве кремнекислородных связей и пептизации свидетельствует уменьшение валового содержания  $SiO_2$  в образце 1 после трех месяцев контакта со щелочно-солевым раствором (таблица). Выделяющиеся в стесненных условиях новые гидратные фазы взаимно прорастают и скрепляют частицы золы. Образующийся на золоотвале искусственный «камень» характеризуется достаточно высокими прочностными показателями.

Поскольку новообразования имеют развитую удельную поверхность, внутри структуры иммобилизуется большое количество воды. При этом вода, удерживаемая золой отвалов, имеет различные формы связи с твердым каркасом. Она находится в макро- (40—45 %) и микропорах (25—30 %), в адсорбированном (25—30 %) и структурно-связан-



ном состоянии (3 %) при общей исходной влажности до 50 %. Это создает определенные трудности при сушке золы. Вместе с тем, учитывая особенности технологической схемы реконструкции Сланцевского цемзавода, по которой алюмосиликатный компонент подается в систему запечных теплообменников, следует отметить, что для более эффективного снижения температуры отходящих газов необходимо стремиться к тому, чтобы в золе содержалось максимально возможное количество влаги. Поэтому основными ограничениями по влажности являются транспортрабельность золы отвалов по технологическим коммуникациям и слеживаемость в силосах. Предварительные эксперименты показали, что при влажности свыше 10 % материал слипается, тогда как при влажности 7—10 % он достаточно сыпуч.

Технические и экономические показатели обезвоживания можно существенно улучшить следующим образом. Как в лабораторных, так и в заводских условиях установлено, что влажность золы отвалов имеет тенденцию к уменьшению до 30—50 % от первоначальной при экспозиции на воздухе. По-видимому, при этом удаляется менее прочно связанная вода макро- и микропор. Поверхностное обезвоживание конгломератов ведет к снижению их прочности, что дает основание рекомендовать предварительно складировать и буртовать золу в золоотвалах.

Пиротропные свойства золопродуктов оценивали по плавкости, которую определяли по ГОСТ 2057-82 (стандарт СЭВ 3430-81). В соответствии с ним применяют микроскопический, фотографический и прямой визуальный метод определения характерных температур плавкости золы. Мы использовали визуальный метод. При испытании определялись:

— Температура начала деформации, при которой наблюдается первый признак размягчения образца золы, —  $t_A$ . Она устанавливается по изменению поверхности, закруглению кромок или наклону вершины образца.

— Температура плавления, при которой образец принимает форму полусферы, —  $t_B$ .

— Температура жидкого состояния, при которой образец растекается, —  $t_C$ .

Золу измельчали в агатовой ступке до полного прохождения через сито № 008 и готовили из полученного порошка пластичную массу, из которой формировали образцы в виде конусов и подсушивали их на воздухе.

От трех до пяти подсушенных конусов помещали на подставку, которую ставили в силитовую печь так, чтобы конусы находились непосредственно около измерительной термопары. (Оказалось, что выбор материала подставки весьма существен: он должен быть 1) не слишком пористым и 2) инертным по отношению к испытуемому материалу. После предварительных опытов наш выбор остановился на плавленном магнезите.) В соответствии с требованиями ГОСТа, температуру повышали следующим образом: нагрев до 850 °С в течение 1 ч и затем со скоростью ~10 °С в минуту; атмосфера окислительная.

За поведением конусов наблюдали визуально; фиксировались температуры, при которых происходили характерные изменения вида и формы образцов. Определения проводили в институте «Гипроцемент» и Институте огнеупоров (г. Ленинград).

Зола отвалов характеризуется следующими температурами:

— начала деформации  $t_A = 1250$  °С;

— плавления  $t_B = 1330$  °С;

— жидкоплавкого состояния  $t_C = 1360$  °С.



Соответствующие показатели для золы мультициклонов:  $t_A = 1250$ ,  $t_B = 1280$  и  $t_C = 1310$  °С; золы гидроудаления:  $t_A = 1220$ ,  $t_B = 1280$  и  $t_C = 1300$  °С; золы ГГС:  $t_A = 1380$  и  $t_C = 1440$  °С.

В связи с высокими значениями температуры плавкости такие определения были выполнены и другими методами. В частности, испытания проводили в Институте химии силикатов РАН в вакуумной микроэлектропечи.

Кроме того, исследуемые образцы золы нагревали до температуры  $\sim 1500$  °С в печи дериватографа на воздухе со скоростью  $\sim 10$  °С в минуту, для сравнения используя в тигле  $Al_2O_3$  (рис. 6). На кривой ДТА золы отвалов эндоэффекты при 550, 750 и 900 °С связаны с диссоциацией портландита, магнезита и кальцита соответственно. Экзоэффект в области 350—550 °С объясняется выгоранием оставшегося керогена, окислением и перестройкой решетки железосодержащих примесей. В области выше 1000 °С на кривой ДТА отмечается широкое углубление, которое свидетельствует об изменении свойств образца, и эндоэффект в диапазоне температур 1300—1370 °С, который может быть приписан плавлению, поскольку не сопровождается изменениями массы пробы (кривые ТГ и ДТГ). Правильность его диагностики подтверждается наличием эффекта кристаллизации при охлаждении образца.

На кривой ДТА золы мультициклонов эндоэффекты при 500 и 820 °С связаны с разложением портландита и вторичного кальцита. Экзоэффект при 1150 °С объясняется кристаллизацией стекловатого вещества зольных частиц. Эндоэффект при 1280 °С следует отнести к разложению щелочных сульфатов (потеря массы на кривой ТГ), а в области 1300—1370 °С происходит плавление пробы.

Для золы гидроудаления характерны эндоэффект при 150 °С, экзоэффект выгорания керогена при 350—500 °С, а также эндоэффект разложения кальцита при 870 °С. При 1140 °С имеет место экзоэффект кристаллизации стекла, а в области 1200—1280 °С происходит разложение щелочных сульфатов. Эндоэффекты более высокотемпературного диапазона 1300—1380 °С связаны с плавлением.

Термические эффекты золы ГГС, используемой на заводе в настоящее время, в целом аналогичны эффектам для пробы золы гидроудаления. Однако в золе ГГС самый высокий процент щелочных сульфатов, что хорошо подтверждается большим эндоэффектом при 1200 °С. При более высоких температурах (1360—1460 °С) имеют место ряд небольших эндоэффектов, которые не сопровождаются потерей массы и относятся к плавлению.

Анализ термических данных показывает, что наиболее высокие значения температур плавления на кривых ДТА имеют образцы золы отвалов, а также ГГС. В случае золы мультициклонов и гидроудаления температура плавления на 50—60 °С ниже. Это можно объяснить следующим образом.

Образцы золы мультициклонов и гидроудаления содержат много щелочных сульфатов, которые в области высоких температур разлагаются. Однако при этом, по-видимому, одновременно образуется сложный щелочно-сульфатно-кремнеземистый расплав, который характеризуется меньшими значениями температур плавления и из которого постепенно испаряются щелочные соединения, чем объясняются небольшие потери массы на кривой ТГ этих образцов в области выше 1300 °С. В золе ГГС содержатся также щелочные сульфаты, поскольку основная масса этого образца сложена другими соедине-



ниями (более простыми). Это, по-видимому, создает реальную возможность для беспрепятственного улетучивания щелочных соединений, а далее основное вещество плавится при более высоких температурах.

Высокая температура плавления золы отвалов обусловлена малой долей в ней щелочесодержащих соединений.

Таким образом, рассмотренные разновидности золовых отходов могут быть использованы как составные части сырьевых смесей, поскольку при их прохождении через систему запечных теплообменных устройств материал будет сохранять подвижность до весьма высоких температур. При этом зола отвалов предпочтительнее «свежих» золовых отходов.

Тем не менее окончательные выводы можно будет сделать только после промышленных испытаний по вводу золовых отходов в теплообменники.

Золу отвалов и «свежую» золу предполагается использовать в смеси с известняками-отходами, получаемыми в качестве попутного продукта при обогащении сланца и содержащими до 3—8% горючего вещества.

Поведение изучаемой сырьевой смеси при нагреве оценивали при помощи термоанализатора. Для сравнения брали смесь с золой ГГС, используемую на заводе в настоящее время. Смеси нагревали в печи дериватографа до 1450 °С (рис. 6). Видно, что вначале, в области 150 °С, удаляется гидратная вода, затем, при 350—500 °С, выгорает органическое вещество, при 750 °С разлагается доломит, а при 940 °С термолizu подвергается кальцит. Далее, при 1180 °С, формируется белит и при появлении расплава образуется клинкер. Сравнение кривых 1 и 2 приводит к выводу, что вариант использования золы отвалов имеет преимущества перед действующей технологией, предусматривающей добавление золы ГГС, поскольку не приводит к образованию самостоятельных сульфосоединений (последние идентифицируются на кривых ДТА по плавлению при 1250 °С в случае нагрева и по кристаллизации при 1030 °С при охлаждении).

Обжиги сырьевых шихт с золой отвалов и известняками-отходами в условиях Опытного завода «Гипроцемента» показали возможность получать клинкер марки «400». Микроскопическими исследованиями установлено, что полученный клинкер имеет значительную пористость. Его структураglomerообластическая, неравномернозернистая, кристаллизация средняя. Алит представлен зернами размером 5—70 мкм. Белит — в виде зерен с зазубренными краями — имеет размер 30—35 мкм. Промежуточная фаза дифференцирована на алюмоферритную и алюминатные составляющие. Присутствует  $\text{CaO}_{\text{св}}$ .

Рентгенофазовый анализ клинкера подтвердил данные петрографического исследования о формировании ординарного портландцементного клинкера. Эксперименты по определению интенсивности и суммарного тепловыделения при взаимодействии исследуемого клинкера с водой показали, что он характеризуется такими показателями гидратационной активности, которые наблюдаются у цементов обычного состава, имеющих прочностные показатели на уровне 40,0 МПа.

Действительно, кривые скорости и суммарного тепловыделения при взаимодействии с водой показали небольшой начальный эффект выделения тепла и наступающий через 4 часа гидратации второй пик.

Первый эффект связан с гидратацией алюминатной и алюмоферритной фаз, второй наступает при вхождении в реакцию гидратации силикатной части клинкера. Результаты физико-механических испытаний цементов по ГОСТ 310.1-310.3.76 и 310.4.81 показали, что цементы имели прочностные показатели, характерные для цемента марки «400».



Помимо отходов от сжигания горючих сланцев на ТЭЦ СПЗ «Сланцы» в цементной промышленности используют вторичные продукты от переработки исходной породы в виде полукоксов (кокстик) и золы газогенераторных станций (ГГС). Эти отходы также формируются в свежееудаленном состоянии, избыток их сбрасывают в терриконы. В то же время они, особенно кокстик, представляют собой весьма ценное смешанное карбонатно-алюмосиликатное сырье для получения клинкера.

Сланцевский цементный завод в течении 20 лет использовал свежееудаленный кокстик в составе сырьевой смеси. Эпизодически вместо коксика применяли золу ГГС, которая представляет собой тонкодисперсный материал и содержит не только карбонатную, но и алюмосиликатную составляющую. Несмотря на высокое содержание в свежееудаленной золе ГГС щелочных примесей и связанные с этим трудности, как было отмечено выше, при ее использовании в промышленных условиях были получены цементы с прочностными характеристиками не ниже 40,0 МПа.

Что касается разновидностей коксика и золы ГГС из терриконов, то при хранении они необратимо изменяются под воздействием окружающих условий, что выражается в увеличении влажности, и в связи с этим при их переработке требуется применение дополнительного оборудования в виде дробилок-сушилок. Кроме того, затрудняется добыча общей массы и ее доставка на цементный завод. На основе «лежалых» разновидностей коксика и золы ГГС можно получать местные вяжущие материалы.

Кроме того, институтами «Гипроцемент» и «Механобр» прорабатывались варианты использования в цементной промышленности горной массы, которая представляет собой материал, состоящий из чередующихся слоев известняка и сланца. Испытывались составы из трех и четырех слоев сланца и известняка (химический состав см. в таблице). Как показали термические исследования, при обжиге добытой горной массы происходят физико-химические превращения, аналогичные тем, что имеют место при нагреве искусственных сырьевых смесей, составленных из известняка и минеральных остатков сланцев. Исключение составило более интенсивное выделение тепла при выгорании органической составляющей горючей породы. При обжиге натуральной горной массы был получен клинкер, характеризующийся прочностью не ниже 40,0 МПа.

Физико-химические исследования, выполненные с целью оценить фазово-минералогический состав и пирофорные свойства минеральных остатков от переработки горючих сланцев, а также поведение сырьевых цементных смесей при нагревании и возможности их использования, включая определение гидратационной и гидравлической активности клинкера, показали, что материалы вполне пригодны в качестве сырьевых компонентов для получения цемента марки не ниже «400».

## SUMMARY

Investigations of the chemical and phase-mineralogical composition and of the pyrophore properties of the following varieties of oil-shale processing waste were carried out for the purpose of using these wastes in cement raw mixes: multi-cyclone ashes, slagged ashes (hydraulic removal ashes), ash dump material, as well as coke breeze and gas generating station ashes. Burning behaviour of three- and four-layer rock masses consisting of alternating beds of shale and limestone was studied.



The chemical analysis (Table) revealed that the aluminosilicate component of the raw mix cannot consist completely of freshly-formed ash due to high contents of alkali sulphates and chlorine. Therefore, the addition of dump ash is necessary, as the content of harmful impurities in dump ash decreases due to washing-out. Both the coke breeze and gas generating station ash can be used alone, without the addition of dump ash.

The phase-mineralogical composition of the coke breeze is characterized by the presence of calcite, free calcium oxide and quartz. The gas generating station (GGS) ash consists of finely dispersed material including calcite, ettringite and gypsum. Unaltered quartz is also present (Fig. 1).

Spherical glassy particles with refractive indexes near the values for melilite glasses constitute the bulk of the multicyclone ashes, though areas of belite crystallization also occur. The sample also contains crystalline calcium oxide and quartz (Fig. 2).

In addition to glassy particles, quartz and calcite, a finely dispersed material consisting of portlandite and ettringite is formed in hydraulic removal ashes under the influence of the dispersion medium. Because the transformation process in the dump ash samples ran deeper, the particles are bound by finely dispersed cementing formations, the nature of which was revealed by special experiments (Fig. 3). Experiments revealed that hydrated calcium sulfoaluminates (ettringite) and a zeolite-like substance are formed in the bulk of the material as a result of the action of the corrosive alkaline solution on the aluminosilicate framework of ash particles. The new hydrate phases formed under strained conditions intergrow and bind the ash particles (Fig. 4). The artificial "stone" formed at the ash dumps is characterized by a rather high strength. The high specific surface of the new formations is responsible for their ability to immobilize a great quantity of water. The material from ash dumps can be used in dry cement production processes because it maintains its mobility and does not coke at a moisture content less than 10 %.

The varieties of ash waste studied are characterized by high fusion temperature values. Dump ash has the highest fusion temperature, which results from the low content of alkali sulphates and chlorine. The fusion temperatures of other samples are 50–60 °C lower (Fig. 5).

When burning raw mixes of the secondary products studied (Fig. 6), half-finished products were obtained. These products, when ground with gypsum and mixed with water, produced cements with strength characteristics of no less than 40.0 MPa.

The physicochemical studies for the assessment of the phase-mineralogical composition and pyrophore properties of oil shale processing mineral residues, as well as of the burning behaviour of cement raw mixes and including determinations of hydration and hydraulic activity of clinker illustrates the possibility of using these materials as raw mix components for producing portland cement of at least "400" brand.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Эпик И. П. Влияние минеральной части сланцев на условия работы котлоагрегата. — Таллинн, 1961. С. 249.
2. Москвин В. М., Рояк Г. С. Коррозия бетона при действии щелочей цемента на кремнезем заполнителя. — М., 1962. С. 164.
3. Деревянкин В. А., Кузнецов С. И. Физическая химия производства глинозема по способу Байера. — М., 1964. С. 221.

«Гипроцемент»  
г. Санкт-Петербург,  
Российская Федерация

Institute Giprocement  
Sankt-Peterburg,  
Russian Federation

Представил В. А. Проскуряков  
Поступила в редакцию  
06.03. 91

Presented by V. Proskuryakov  
Received  
6 March 1991