Оригинальная статья

Original Paper

УДК 622.665.4: 552.08 © Б.П. Куликов✉[1], А.И. Безруких[1], И.Л. Константинов[1], Д.С. Ворошилов[1], С.Н. Лежнев[2], 2025

[1] ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», 660041, г. Красноярск, Россия
[2] НАО «Рудненский индустриальный университет», 111500, г. Рудный, Казахстан
✉ e-mail: kulikov-boris@yandex.ru

UDC 622.665.4: 552.08 © B.P. Kulikov✉[1], A.I. Bezrukikh[1], I.L. Konstantinov[1], D.S. Voroshilov[1], S.N. Lezhnev[2], 2025

[1] Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation
[2] Rudny Industrial University, Rudny, 111500, Kazakhstan
✉ e-mail: kulikov-boris@yandex.ru

Методология исследования свойств угольных отходов для оценки их пригодности в строительстве*

Methodology for investigation the properties of coal waste to assess their suitability in construction

DOI: http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2025-10-30-34

КУЛИКОВ Б.П.
Доктор хим. наук,
ведущий научный сотрудник,
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»,
660041, г. Красноярск, Россия,
e-mail: kulikov-boris@yandex.ru

БЕЗРУКИХ А.И.
Канд. техн. наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории физикохимии металлургических процессов и материалов,
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»,
660041, г. Красноярск, Россия,
e-mail: ai@bezru.ru

Представлен обзор методов исследования структуры и свойств угольных отходов, включающий рентгенофазовый анализ, определение гранулометрического состава, исследование структуры и состава частиц угольных отходов с помощью сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа, исследование пористой структуры, термографический анализ, масс–спектрометрию, определение содержания в них естественных радионуклидов на соответствие нормам радиационной безопасности. Для оценки целесообразности использования угольных отходов в строительстве определяется их пуццолановая активность, проводятся испытания на прочность образцов клинкера, полученного с использованием угольных отходов.

Ключевые слова: *угольные отходы, рентгенофазовый анализ, гранулометрический состав, электронная микроскопия, пуццолановая активность, термографический анализ, масс-спектрометрия.*

Для цитирования: Методология исследования свойств угольных отходов для оценки их пригодности в строительстве / Б.П. Куликов, А.И. Безруких, И.Л. Константинов и др. // Уголь. 2025;(10):30-34. DOI: 10.18796/0041-5790-2025-10-30-34.

Abstract

The article presents a review of methods for investigation the structure and properties of coal waste, including X-ray phase analysis, determination of granulometric composition, investigation of the structure and composition of coal waste particles using scanning electron microscopy and micro X-ray spectral analysis, investigation of the porous structure, thermographic analysis, mass spectrometry, determination of the content of natural radionuclides in them for compliance with radiation safety standards. To assess the feasibility of using coal waste in construction, their pozzolanic activity is determined, and strength tests are carried out on clinker samples obtained using coal waste.

Keywords

Coal waste, X-ray phase analysis, granulometric composition, electron microscopy, pozzolanic activity, thermographic analysis, mass spectrometry.

** Работа выполнена в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», номер проекта FSRZ-2023-0009.*

Acknowledgements
The work was performed within the framework of the state research assignment of the Siberian Federal University, Project No. FSRZ-2023-0009.
For citation
Kulikov B.P., Bezrukikh A.I., Konstantinov I.L., Voroshilov D.S., Lezhnev S.N. Methodology for investigation the properties of coal waste to assess their suitability in construction. *Ugol'*. 2025;(10):30-34. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2025-10-30-34.

КОНСТАНТИНОВ И.Л.
Канд. техн. наук,
старший научный сотрудник
лаборатории низкоуглеродной
металлургии и энергетики,
ФГАОУ ВО «Сибирский
федеральный университет»,
660041, г. Красноярск, Россия,
e-mail: ilcon@mail.ru

ВОРОШИЛОВ Д.С.
Канд. техн. наук,
заведующий лабораторией
физикохимии металлургических
процессов и материалов,
ФГАОУ ВО «Сибирский
федеральный университет»,
660041, г. Красноярск, Россия,
e-mail: d.s.voroshilov@gmail.com

ЛЕЖНЕВ С.Н.
Канд. техн. наук, профессор кафедры
«Металлургия и горное дело»,
НАО «Рудненский
индустриальный университет»,
111500, г. Рудный, Казахстан,
e-mail: sergey_legnev@mail.ru

ВВЕДЕНИЕ

Добыча угля сопровождается большим объемом отходов, отрицательно влияющих на экологию окружающей среды, однако в них содержатся элементы, которые можно применять в других отраслях промышленности [1]. Так, согласно источнику [2], в Китае при годовом объеме производства угля более 70 млн т количество пустой породы превышает 500 млн т. Поэтому для снижения негативного воздействие на экологическую обстановку в стране провели исследования по поиску способов повторного использования пустой породы в материалах на основе цемента, показавшие, что высокое содержание глинистых минералов в отходах является потенциальным источником пуццолана. В работе [3] дан обзор литературы о материалах из отходов угледобывающей промышленности для оценки пригодности в качестве замены как заполнителей, так и связующих веществ в бетонных и цементирующих композитах. Автор [4] представил описание использования продуктов сгорания угля для получения экологически чистых строительных материалов. В ряде работ даны примеры применения различных видов угольных [5, 6, 7, 8, 9], в том числе золошлаковых, отходов [10, 11, 12] для использования в композициях строительных материалов.

Каждое месторождение отличается от других не только количеством и видом, но и химическим составом образующихся отходов. Поэтому актуально проведение исследований свойств угольных отходов (УО) конкретного месторождения применительно к их использованию в строительной отрасли.

Целью работы является описание видов и методик, применяемых для исследования угольных отходов с точки зрения целесообразности их использования в строительстве.

ОБЗОР МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ УГОЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Исследования свойств УО (имеются в виду горелые породы шахтных отвалов, зола уноса, зола терриконов и др.) включают следующие процедуры.

Рентгенофазовый анализ (РФА) дает информацию о химическом составе УО по анализу дифракционной картины, получаемой от образца из исследуемой пробы. Вещества в смеси определяют по набору межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на рентгенограмме. Для съемки рентгеновских спектров образцов можно использовать автоматизированный рентгенофлуоресцентный спектрометр, например фирмы Shimadzu XRF–1800, с Rh-анодом. Пробы для анализа готовят истиранием материала в тонкодисперсный порошок с последующим прессованием в таблетки под давлением. Дифрактограммы обрабатывают в специальных программах, проводят идентификацию фаз с подключением международной базы данных порошковой дифракции, а затем проводят количественную оценку найденных фаз на основании корундовых чисел, полученных интенсивностей пиков и параметров кристаллических решеток и кристаллитов. В работе [13] описаны возможности метода РФА и даны примеры его применения для анализа отходов углеобогатительных фабрик и теплоэлектростанций при оценке их перспективности и выбора метода извлечения отдельных элементов. На *рис. 1* представлена типичная рентгенограмма от клинкера, содержащего добавку УО, на которой идентифицируются отражения основных клинкерных фаз: алита, белита, трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита.

Гранулометрический состав УО проводят для определения размера и количества составляющих их частиц. Этот анализ для УО можно проводить на лазерном анализаторе частиц «Analysette–22 NanoTec Plus», состоящем из лазерного моду-

ля, измерительной ячейки и детектирующего модуля [14]. Проба подается в измерительную ячейку в виде водной суспензии, в которой материал находится во взвешенном состоянии. Принцип действия прибора основан на методе лазерной дифракции, а обработку полученных результатов проводят по теории Фраунгофера [15]. На *рис. 2* представлено распределение размера частиц золы уноса (мкм), где Q – объемная доля частиц, %.

Исследования структуры и состава частиц образцов проводят с помощью сканирующего электронного микроскопа сначала при больших увеличениях для поиска и идентификации основных и примесных минералов, определения их размеров, морфологических характеристик и особенностей сростков. Затем при малых увеличениях определяют химический состав частиц. Этим методом можно еще определить концентрацию элемента в изучаемом образце. Исследования проводят по ГОСТ Р ИСО 22309–2015 с использованием сканирующих электронных микроскопов Tescan Vega III SBH Hitachi SU3500/Model3500 SEM и др. На *рис. 3* представлен общий вид участка пробы УО, полученный методом микрорентгеноспектрального анализа.

УО относятся к материалам с пористой структурой с высокими адсорбционными свойствами, характеризующимися общей пористостью, удельным суммарным объемом пор, удельной поверхностью пористой системы, характерными размерами и распределением по размерам пор. Удельная поверхность порошкообразных материалов наиболее объективно характеризует реакционную способность вяжущих материалов и минеральных добавок. Их гидравлическая активность зависит не от содержания в нем контрольной фракции, а от площади поверхности всех зерен вяжущего компонента, контактирующей с водой. Для анализа площади поверхности и исследования пористой структуры образцов можно использовать автоматизированную систему ASAP 2020 V4. Общую удельную поверхность образца измеряют по десорбционной кривой, поверхность – по методу БЭТ [16], микропористость материала – по t-методу де Бура, распределение пор по размерам – по методу BJH [17].

Для количественного определения газовой, легкоплавкой и конденсирующей составляющих угольных отходов используют термографический анализ. В ходе этих исследований определяют особенности потерь массы и тепловых превращений в УО при их нагревании. Для термического анализа можно использовать синхронный термический анализатор SDT Q 600, совмещенный с ИК-Фурье спектрометром Nicolet 380 с TGA/FT-IR интерфейсом. Данный комплекс позволяет во время нагрева образца одновременно получать данные по изменению веса образца, скорости изменения веса, тепловому эффекту в системе и составу выделяющейся газовой фазы [18].

Определение весовых концентраций элементов в УО проводят методом масс-спектрометрии. Для этого можно использовать масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой марки X Series II фирмы Thermo Scientific.

Одним из критических параметров, определяющих возможность использования УО в строительной индустрии, является содержание в них естественных радионуклидов

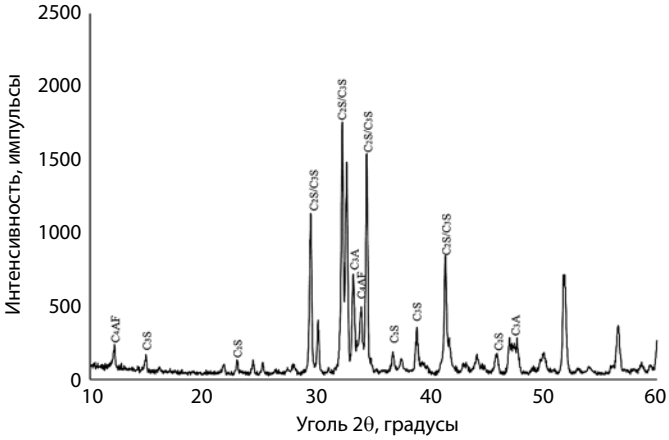

Рис. 1. Рентгенограмма клинкера, содержащего добавку угольных отходов

Fig. 1. An X-ray image of a clinker brick containing coal waste products

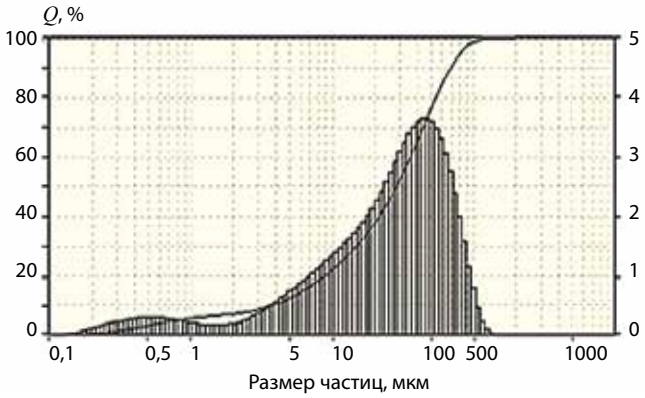

Рис. 2. Гранулометрический состав золы уноса

Fig. 2. Particle size distribution of the fly ash

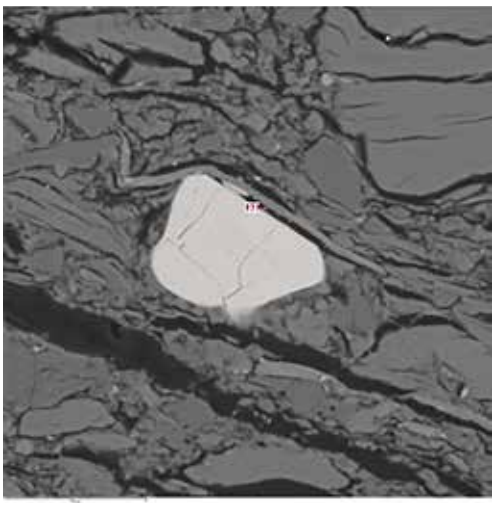

Рис. 3. Общий вид частицы золы террикона, полученный методом микрорентгеноспектрального анализа (числом обозначен номер спектра точки съемки)

Fig. 3. A general view of a spoil dump ash particle obtained using micro-X-ray spectral analysis (the number indicates the spectrum number of the survey point)

по нормам радиационной безопасности НРБ-99/2009, соблюдение которых обеспечивает безопасность человека при воздействии на него искусственного или природного излучения. По этому документу радиационная безопасность населения достигается путем ограничения воздействия на него всех основных видов облучения. Требования безопасности по содержанию природных радионуклидов в сырье для производства цемента и бетонов сформулированы в ГОСТ 30515-2013.

Дальнейшие исследования УО проводят для оценки целесообразности их использования в строительстве.

В первую очередь определяется пуццолановая активность, характеризующая способность минеральной добавки связывать известь в низкоосновные гидросиликаты кальция. Повышенный интерес к пуццолановым материалам объясняется тем, что их использование позволяет снизить вредное воздействие УО на окружающую среду и уменьшить стоимость цемента. По характеристике пуццолановой активности УО определяют возможность применять их в качестве активных минеральных или гидравлических добавок, которые при смешивании в тонкоизмельченном виде с воздушной известью придают ей свойства гидравлического вяжущего вещества, а в смеси с цементом повышают его водо- и сульфатостойкость.

Взаимодействие извести с активными минеральными добавками основано на том, что содержащийся в них активный (аморфный, мелкодисперсный) кремнезем связывает известь в присутствии воды в гидросиликат кальция, который и обусловливает ее гидравлическое твердение. В результате возрастает прочность образца под водой после предварительного затвердевания на воздухе, а также увеличивается способность сопротивляться выщелачивающему действию воды [19].

Использование пуццоланов уменьшает выбросы углекислого газа, а также способствует улучшению различных физических свойств получаемых цементов и бетонов [20]. Пуццолановую активность оценивают по интенсивности растворения в щелочной среде аморфного кремнезема, который является основным компонентом минеральных добавок и определяется количеством CaO или $Ca(OH)_2$ в миллиграммах, поглощенным 1 г минеральной добавки согласно ГОСТ Р 56593-2015. Определение суммарного содержания активных оксидов кальция и магния в отходах проводят по требованиям ГОСТ 22688-2018.

Процедуру проверки пригодности УО для строительства начинают с приготовления цементного раствора. Для изготовления образцов безобжигового вяжущего определяют количество воды, необходимое для получения теста нормальной густоты по ГОСТ 310.3-76 с помощью прибора Вика [21]. Консистенцию цементных растворов устанавливают на встряхивающем столике по ГОСТ 310.4-81.

Предел прочности при изгибе и сжатии определяют на образцах – балочках размером 40×40×160 мм согласно ГОСТ 30744-2001, который распространяется на все виды цемента и устанавливает методы их испытаний, которые проводят на универсальных испытательных машинах, например Instron 3369.

Равномерность изменения объема характеризуют величиной расширения образца из цементного теста нормальной густоты в кольце Ле-Шателье при кипячении по ГОСТ 30744-2001.

В результате этих исследований полученные свойства клинкера с добавками УО сравнивают со стандартными марками и делают заключение о целесообразности их применения в строительстве. При этом использование в исследованиях современного, высокоточного аналитического оборудования и методик, соответствующих Государственным стандартам, гарантирует получение достоверных результатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование угольных отходов, выбранных в качестве потенциальных компонентов безобжиговых вяжущих, представляет новую информацию о составе, структуре и свойствах составляющих их соединений. Это дает возможность прогнозировать перспективные варианты составов безобжиговых вяжущих, обоснованно выбрать и испытать различные виды отходов в качестве минеральных добавок к традиционным вяжущим материалам. Исследования структуры и свойств искусственных композиций, полученных с использованием отходов, позволяют выдвинуть обоснованные гипотезы о механизме и кинетике образования новых фаз. Это сокращает пробел в области знаний, касающихся синтеза новообразований при взаимодействии между составляющими отходов. При этом создаются условия для решения материаловедческих задач в области получения вяжущих веществ и композиционных материалов с улучшенными свойствами на сырьевой базе, представленной отходами угледобывающей промышленности. В итоге создаются предпосылки для использования угольных отходов не только в строительстве, но и в других отраслях, что обеспечит их рациональное использование и улучшит экологическую обстановку в угледобывающем регионе.

Список литературы • References

1. Eva Pertile, Tomáš Dvorský, Vojtěch Václavík, Lucie Syrová, Jakub Charvát, Kateřina Máčalová, Lukáš Balcařík. The Use of Construction Waste to Remediate a Thermally Active Spoil Heap. *Appl. Sci.* 2023;13(12):7123. https://doi.org/10.3390/app13127123.
2. Yuanlan Zhang, Tung-Chai Ling. Reactivity activation of waste coal gangue and its impact on the properties of cement-based materials – A review. *Construction and Building Materials.* 2020;(234):117424.
3. Thanh Liem Vo, William Nash, Marco Del Galdo, Mohammad Rezania, Rich Crane, Mohaddeseh Mousavi Nezhad, Liberato Ferrara. Coal mining wastes valorization as raw geomaterials in construction: A review with new perspectives. *Journal of Cleaner Production*. 2022;(336):130213.
4. Rafat Siddique. Utilization of coal combustion by-products in sustainable construction materials. *Resources, Conservation and Recycling.* 2010;54(12):1060-1066.
5. Исследование свойств горелой породы шахтных отвалов угольных месторождений для оценки возможности ее использования в качестве активной минеральной добавки при получении цемента / Б.П. Куликов, Е.В. Мануйлов, Л.М. Ларионов и др. // Уголь. 2024. № 10. С. 17-23. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-10-17-23.
Kulikov B.P., Manujlov E.V., Larionov L.M., Konstantinov I.L., Voroshilov D.S. Research into properties of burnt rock from coal mine

dumps to assess the possibility of its use as an active mineral additive in cement production. *Ugol'.* 2024;(10):17-23. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2024-10-17-23.

6. Шишакина О.А., Паламарчук А.А. Обзор направлений утилизации техногенных отходов в производстве строительных материалов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 4. С. 198-203.
   Shishakina O.A., Palamarchuk A.A. Technology overview of technology waste disposal in the manufacture of construction materials. *International Journal of Applied and Fundamental Research*. 2019;(4):198-203. (In Russ.).
7. Soltaninejad M., K F.S. et al. Environmental-friendly mortar produced with treated and untreated coal wastes as cement replacement materials. *Clean Techn Environ Policy.* 2021;(23)2843-2860. https://doi.org/10.1007/s10098-021-02204-x.
8. Bostanci S.C., Ajogi E.I., Kew H. Waste coal cement concrete for sustainable production. *European Journal of Environmental and Civil Engineering.* 2023;28(1):197-221. https://doi.org/10.1080/19648189.2023.2206467.
9. Mohammad I. Al Biajawi, Rahimah Embong, Khairunisa Muthusamy, Norasyikin Ismail, Ifeyinwa I. Obianyo. Recycled coal bottom ash as sustainable materials for cement replacement in cementitious composites: A review. *Construction and Building Materials.* 2022;(338):127624.
10. Астафьева О.Е. Применение золошлаковых отходов в промышленности строительных материалов // Уголь. 2024. № 2. С. 85-88. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-2-85-88.
    Astafyeva O.E. Application of ash and slag waste in the building materials industry. *Ugol'.* 2024;(2):85-88. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2024- 2-85-88.
11. Лаухин В.М., Абдрахимов В.З. Экология, цифровая экономика и практические аспекты использования золошлакового материала в производстве пористого заполнителя // Уголь. 2023. № 6. С. 48-54. DOI: 10.18796/0041-5790-2023-6-48-54.
    Laukhin V.M., Abdrakhimov V.Z. Environment, digital economy and practical aspects of using the ash and slag materials in production of porous aggregates. *Ugol'.* 2023;(6):48-54. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790- 2023-6-48-54.
12. Буравчук Н.И., Гурьянова О.В. Использование золошлаковых отходов в гидротехническом бетоне для шахтной крепи // Уголь. 2022. № 2. С. 45-49. DOI: 10.18796/0041-5790-2022-2-45-49.
    Buravchuk N.I., Guryanova O.V. The use of ash and slag waste in hydraulic concrete for shaft support. *Ugol'*. 2022;(2):45-49. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2022-2-45-49.
13. Anatoly G. Revenko, Galina V. Pashkova. Study of the chemical composition of coal and coal ash by X-ray fluorescence method: A review. X-RAY Spektrometry Volume54, Issue 2 March/April 2025, pp, 159-170.
14. Sočo E., Papciak D., Michel M.M., Pająk D., Domoń A., Kupiec B. Characterization of the Physical, Chemical, and Adsorption Properties of Coal-Fly-Ash–Hydroxyapatite Composites. *Minerals.* 2021;(11):774. https://doi.org/10.3390/min11070774.
15. Budak Vladimir P., Efremenko Dmitry S., Smirnov Pavel A. Fraunhofer diffraction description in the approximation of the light field theory. *Light and Engineering.* 2020;28(5):25-30. DOI: 10.33383/2020-021.
16. Niu H., Liu Y., Wu K., Wu J., Li S., Wang H. Study on Pore Structure Change Characteristics of Water-Immersed and Air-Dried Coal Based on SEM-BET. *Combustion Science and Technology.* 2022);195(16):3994-4016.
17. Pontes J., Santos Silva A., Faria P. Evaluation of Pozzolanic Reactivity of Artificial Pozzolans. *Materials Science Forum.* 2013;730(732):433-438.
18. Bogomolov A.R., Petrov I.Y., Zhalmagambetova U.K. Thermal analysis of coals from Kazakhstan deposits. *Thermal Engineering*. 2020;67(3):165-172.
19. Donatello S., Tyrer M., Cheeseman C.R. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites.* 2010;2(32):121-127.
20. Танг В.Л., Нгуен З.Т.Л. Пуццолановая активность тонкодисперсных минеральных компонентов различной природы Вьетнама // Technique and technology of silicates. 2021;28(1):7-12.
    Tang V.L., Nguyen Z.T.L. Puzzolanic activity of fine mineral components of various nature of Vietnam. *Technique and technology of silicates*. 2021;28(1): 7-12. (In Russ.).
21. Dorn T., Hirsch T., Stephan D. Analyzing the early structural build-up of accelerated cement pastes. *Mater Struct.* 2021;(54):67. https://doi.org/10.1617/s11527-021-01662-5.

Authors Information

Kulikov B.P. – Doctor of Chemistry Sciences, Leading Researcher, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation, e-mail: kulikov-boris@yandex.ru

Bezrukikh A.I. – PhD (Engineering), Leading Researcher of the Laboratory of Physical Chemistry of Metallurgical Processes and Materials, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation, e-mail: ai@bezru.ru

Konstantinov I.L. – PhD (Engineering), Senior Researcher of the Laboratory of Low-Carbon Metallurgy and Energy, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation, e-mail: ilcon@mail.ru.

Voroshilov D.S. – PhD (Engineering), Head of the Laboratory of Physical Chemistry of Metallurgical Processes and Materials, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation, e-mail: d.s.voroshilov@gmail.com

Lezhnev S.N. – PhD (Engineering), Professor of the Department of Metallurgy and Mining, Rudny Industrial University, Rudny, 111500, Kazakhstan, e-mail: sergey_legnev@mail.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию: 7.08.2025
Поступила после рецензирования: 18.09.2025
Принята к публикации: 29.09.2025

Paper info

Received August 7, 2025
Reviewed September 18, 2025
Accepted September 29, 2025