УДК 550.8:66.022.51:666.965(571.52)

ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКАТНОГО СТЕНОВОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ВСКРЫШНОЙ ГОРЕЛОЙ ПОРОДЫ УГЛЕДОБЫЧИ НА ПРИМЕРЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕСПУБЛИКИ ТЫВА

[1]Сапелкина Т.В., [2]Кара-сал Б.К., [2]Стрельников А.Н.

[1]ФГБУ «Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов» СО РАН, Кызыл, e-mail: sapelkina_geotom@mail.ru;

[2]Тувинский государственный университет, Кызыл, e-mail: silikat-tgu@mail.ru

В условиях рыночной экономики значительное подорожание тарифов на перевозку качественных сырьевых материалов и энергоресурсов на технологические нужды требует разработки более экономичных и экологически чистых стеновых материалов массового применения. Вместе с тем в стране остро возникает вопрос, связанный с дефицитом природного минерального сырья, используемого для данного вида производства строительных материалов. Решением этой проблемы может стать вовлечение в сырьевую базу минеральных промышленных отходов, а также нетрадиционных материалов природной и техногенной основы. Показана возможность получения силикатного стенового материала неавтоклавного твердения на основе вскрышной горелой породы угледобычи и извести месторождений Республики Тыва. Вскрышные горелые породы угледобычи (глиежи) Чаданского угольного разреза представлены плотными породами аргиллито-алевролитового происхождения, по составу близки к алюмосиликатному сырью с высоким содержанием оксидов кремния и алюминия. В качестве вяжущего использована воздушная известь, полученная обжигом местного известняка – месторождение Хайыраканское, которая относится к первому сорту по содержанию оксида кальция CaO более 90%. Выявлено влияние различных технологических факторов на свойства получаемого материала – оптимальное содержание вяжущего в составе смеси, влажность состава смеси, величина давления прессования и условия твердения получаемых изделий. Установлено, что в зависимости от химико-минералогического и гранулометрического состава сырьевой смеси силикатный стеновой материал с улучшенными свойствами (прочность более 15 МПа) получается при содержании извести 30% с прессованием сырца (30 МПа) и последующим твердением во влажной среде с тепловлажностной обработкой.

Ключевые слова: горелые вскрышные породы, глиежи, известь, технологические факторы, свойства

PRODUCTION OF SILICATE WALL MATERIAL BASED ON OF OVERBURDEN BREEDS ROCKS OF COAL MINING ON THE EXAMPLE OF REPUBLIC TUVA DEPOSIT

[1]Sapelkina T.V., [2]Kara-sal B.K., [2]Strelnikov A.N.

[1]Tuvinian Institute for Exploration of Natural Resources SB RAS, Kyzyl, e-mail: sapelkina_geotom@mail.ru;

[2]Tuvan State University, Kyzyl, e-mail: silikat-tgu@mail.ru

In a market economy, a significant increase in prices for the transportation of high-quality raw materials and energy resources for technological needs requires the development of more economical and environmentally friendly wall materials for mass use. At the same time, in the country there is an acute question related to the deficit of needs of natural mineral raw materials used for this type of production of building materials. The solution to this problem can be to the involvement of mineral industrial waste as well as non-traditional materials of natural and man-made bases in the raw material base. The possibility of receiving silicate wall material of not autoclave curing on the basis of overburden burned breed of coal mining and lime of fields of the Republic of Tuva is shown. Overburden burnt rocks of coal mining (gliese) of the Chadan coal mine are represented by dense rocks of argillite-siltstone origin in composition close to aluminosilicate raw materials with a high content of silicon and aluminum oxides. The binder was air lime, obtained by calcining local limestone Hairakan deposit, which belongs to the first grade with a calcium oxide content of CaO of more than 90%. Influence of various technology factors on properties of the received material – optimum contents knitting as a part of mix, humidity of composition of mix, size of pressure of pressing and a condition of curing of the received products is revealed. It was established that, depending on the chemical-mineralogical and granulometric composition of the raw mix, silicate wall material with improved properties (strength more than 15 MPa) is obtained at a 30% lime content with raw pressing (30 MPa) and subsequent hardening in moist environment with the use of heat moist treatment.

Keywords: overburden breeds, gliese, lime, technological factor, properties

В условиях рыночной экономики значительное подорожание тарифов на перевозку качественных сырьевых материалов и энергоресурсов на технологические нужды требует разработки более экономичных и экологически чистых стеновых материалов массового применения. Вместе с тем в стране остро возникает вопрос, связанный с дефицитом нужд природного минерального сырья, используемого для данного вида производства строительных материалов [1, 2]. Перспективным направлением решения этой проблемы является разработка технологий получения качественной и конкурентоспособной продукции с использованием побочных продуктов

промышленности, что является актуальной научно-технической задачей, решение которой позволит не только увеличить сырьевую базу стройиндустрии, но и решить экологическую проблему.

Одним из перспективных направлений в данной области является производство силикатных изделий неавтоклавного твердения на основе промышленных отходов различного генезиса [3–5].

Силикатные материалы становятся в последнее время более привлекательными для производителей в связи с потенциальными возможностями технологии производства, реализация которых позволит не только снизить себестоимость продукции, но и расширить сырьевую базу стройиндустрии.

Целью данной работы является получение силикатного стенового материала неавтоклавного твердения на основе отходов угледобычи и извести.

При выполнении работы использованы местные сырьевые материалы Республики Тыва, что позволяет получить дешевый и экологически чистый стеновой материал.

В данной работе объектом исследования принята вскрышная горелая порода угледобычи (глиежи) Чаданского угольного разреза, которая не нашла практического применения, а объемы отвалов ежегодно растут, занимая огромные площади земель и загрязняя окружающую среду.

В качестве вяжущего использована воздушная известь, полученная обжигом местного известняка – месторождение Хайыраканское.

Материалы и методы исследования

Исследованная горелая порода имеет розовый, красный и красно-коричневый цвет, структура плотная. Она образована в результате подземного самовозгорания углесодержащих пород, с последующей гидратацией и цементацией различных минералов.

Горелая порода имеет следующие физико-механические свойства: объемная масса щебенистой фракции (10–40 мм) равна 1520 кг/м^3, плотность 2610 кг/м^3, водопоглощение кускового материала 4,8–5,7 %, предел прочности при сжатии 54,3–54,7 МПа. Коэффициент размягчения равен 0,84.

Анализ химического состава глиежей, представленного в табл. 1, показывает, что содержание основных оксидов характерно для алюмосиликатного природного сырья.

Содержание основного оксида кремния, участвующего в образовании силикатов, более 76 % оценивается как среднее значение. Местные глиежи отличаются повышенным содержанием железистых соединений. Поэтому данные породы можно отнести к кремнеземисто-железистым группам. Доля Al_2O_3 менее 13 % – и сырье относится к кислым породам. Концентрация щелочеземельных оксидов (CaO и MgO) является низкой, до 2 %.

Рентгенофазовым анализом, выполненным на дифрактометре ДРОН – 4 и методом электронной микроскопии (Hitachi TM-1000) в составе вскрышной горелой породы обнаружены следующие минералы: кварц (d/n = 4,25; 3,34; 2,46; 2,28; 2,24; 2,13; 1,98; 1,92; 1,67 Å); ортоклаз (d/n = 6,75; 6,60; 3,90; 3,25 Å) и слюда с низким содержанием (d/n = 9,95; 5,00; 4,48; 2,56; 1,99 Å). Связующая масса состоит из изотропной стеклофазы и бурых железистых соединений – гематита (d/n = 3,68; 2,70; 2,51; 2,20; 1,84; 1,69; 1,48 Å). О высокой степени самообжига породы свидетельствует низкая потеря массы при прокаливании (1,82–2,41 %).

Определение остатков угольных частиц методом изменения цвета обрабатываемого раствора согласно методике в работе [6] показало, что содержание углистых примесей в породе составляет менее 1,5 %, так как окраска раствора остается без изменений в течение суток. Данные выводы подтверждены и результатами дифференциально-термического анализа (рис. 2), где на кривой ДСК не отмечены температурные пики, что свидетельствует о термической инертности горелой породы, а процесс потери массы (кривая ТГ) связан с удалением кристаллизационной воды из структуры минерала, который наиболее интенсивно протекает до 600 °С.

Использованная местная известь по содержанию оксида кальция относится к первому сорту, где содержание CaO по ГОСТ 9179-79 более 90 %.

Таблица 1

Химический состав глиежей

SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	MnO
76,25	7,02	1,67	10,98	1,03	0,49	1,86	0,39	0,25	0,06

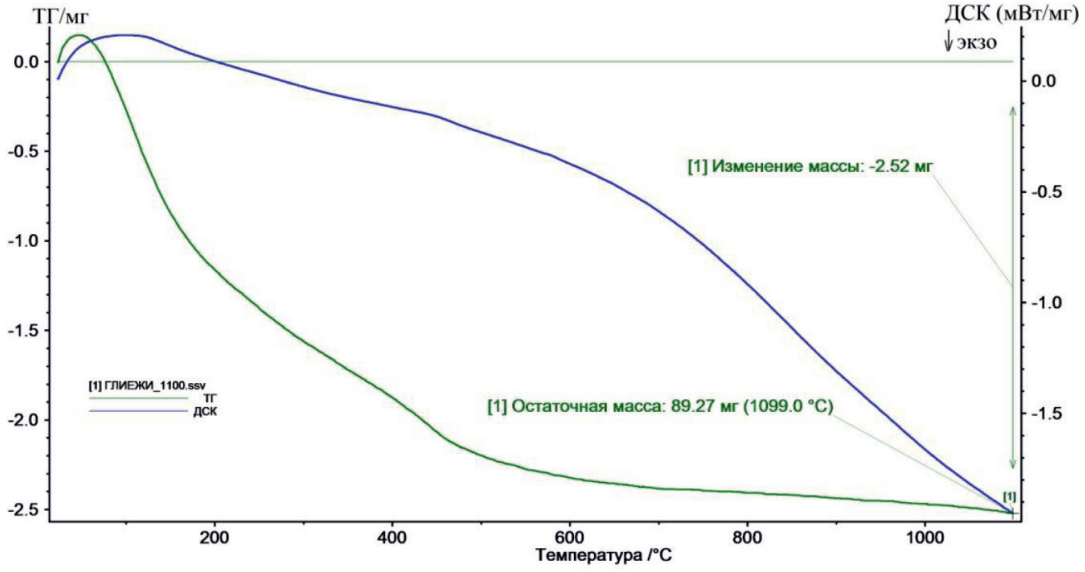


Рис. 2. Кривые ДСК-ТГ горелой породы

По данным химического состава извести – пушонки, представленного в табл. 2, содержание CaO равно 98,04 %, что свидетельствует о высокой степени чистоты местных известняков.

Таблица 2

Химический состав извести

Массовое содержание оксидов, %						
SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO
0,91	0,11	98,04	0,30	0,33	0,30	0,01

Работа выполнялась по следующей методике. Порода глиежей подвергалась дроблению в щековой дробилке и просеивалась через сито 0,31 мм.

Обожженная при 1000 °C и гашеная известь, после сушки и измельчения просеяна через сито с размерами ячейки 0,14 мм. Для приготовления известково-глиежевой смеси содержание извести изменялось от 10 до 40 % по массе.

Из увлажненной смеси измельченной горелой породы и извести влажностью 10 % изготовлены образцы – цилиндрики диаметром и высотой 50 мм при различных давлениях прессования. Твердение образцов проводилось в естественных условиях на воздухе, во влажной среде (над водой) и при тепловлажностной обработке. Определение физико-механических свойств полученных образцов проводилось согласно общепринятым методикам [7].

Результаты исследования и их обсуждение

При получении силикатного стенового материала неавтоклавного твердения сначала выявлено оптимальное содержание извести в составе смеси. В табл. 3 приведены физико-механические свойства образцов в зависимости от количества вяжущего вещества.

Необходимо отметить, что образцы изготовлены из смеси влажностью 10 % при давлении 1 МПа. Твердение изделий проводилось в естественных условиях – на открытом воздухе.

Выявлено, что с увеличением количества извести в составе смеси объемная масса образцов постепенно изменяется с 1,51 г/см^3 при 10 % вяжущего до 1,36 г/см^3 – когда доля извести составляет 40 %. Установлено, что чем больше содержание извести, тем прочнее получаемые изделия. Если предел прочности при сжатии образцов с содержанием 10 % извести равен 1,04 МПа, то с увеличением доли вяжущего до 30 и 40 % прочность изделий достигает 2,31–2,46 МПа соответственно. В данном случае повышение прочности образцов связано с твердением известково-глиежевой смеси за счет кристаллизации гидроксида кальция из насыщенного раствора $Ca(OH)_2$ и частичной карбонизации гидроксида кальция с углекислым газом воздуха и образованием карбоната кальция $CaCO_3$.

Таблица 3

Свойства образцов в зависимости от содержания извести (P = 1 МПа)

№ п/п	Состав смеси	Объемная масса, г/см^3	Водопоглощение, %	Прочность при сжатии, МПа
1	глиеж – 90% известь – 10%	1,51	19,8	1,04
2	глиеж – 80% известь – 20%	1,46	18,6	1,89
3	глиеж – 70% известь – 30%	1,41	17,7	2,31
4	глиеж – 60% известь – 40%	1,36	17,2	2,46

Таблица 4

Свойства образцов в зависимости от давления прессования

Давление	Объемная масса, г/см^3	Водопоглощение, %	Прочность при сжатии, МПа
1	1,41	17,7	2,31
10	1,54	16,2	10,4
20	1,58	15,3	14,1
30	1,62	14,5	17,9
40	1,64	14,1	18,4

С повышением количества извести в смеси постепенно уменьшается водопоглощение образцов, что связано с увеличением доли новообразований (гидроксида кальция и карбоната кальция) и уменьшением объема межзерновых пустот.

Оптимальным содержанием извести в составе смеси следует считать 30% так как, когда доля вяжущего составляет 40%, существенного роста прочности не наблюдается и снижается водопоглощение изделий.

Как известно, силикатные стеновые материалы в основном получают путем прессования сырьевой смеси при определенном давлении. Изучение влияния величины давления на свойства получаемых изделий показало, что с ростом удельного давления прессования повышается объемная масса и прочность изделий, а водопоглощение образцов постепенно снижается.

Как видно из табл. 4, повышение величины удельного давления прессования с 1 до 20, 30 и 40 МПа вызывает увеличение средней плотности (объемная масса) образцов с 1,41 до 1,58; 1,62 и 1,64 г/см^3 соответственно, а предел прочности при сжатии изделий достигает от 2,31 МПа до 14,1; 17,9 и 18,4 МПа соответственно.

Повышение прочности образцов при прессовании происходит за счет смещения твердых частиц в смеси относительно друг друга и их сближением. При этом на начальном этапе из смеси удаляется воздух и наблюдается максимальный рост деформаций с уплотнением при увеличении давления прессования. С возрастанием давления вязкая известковая связка заполняет межзерновое пространство и увеличивает контактную поверхность между частицами. Соответственно, при твердении в уплотненной известковой связке между твердыми частицами образуются большие кристаллы гидроксида кальция и карбоната кальция, обеспечивающие прочность стенового материала.

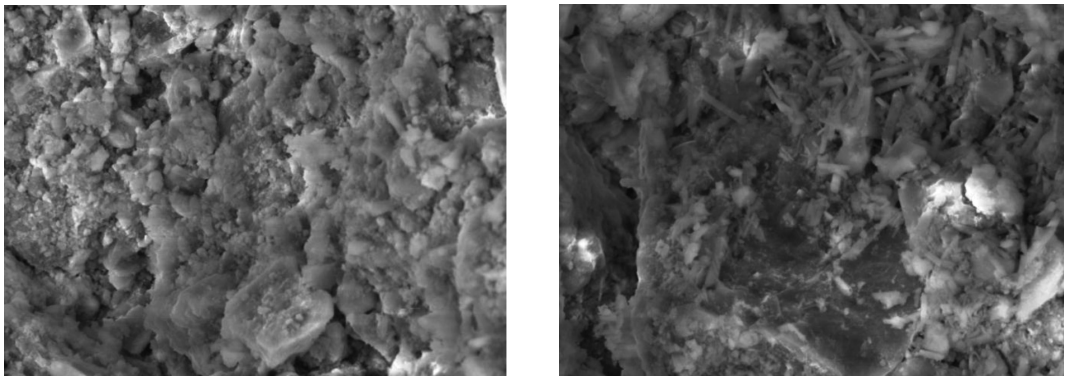
С учетом характера изменения основных характеристик затвердевшего силикатного материала оптимальной величиной удельного давления прессования для данной известково-глиежевой смеси является 30 МПа. Дальнейшее повышение давления до 40 МПа не вызывает существенного уплотнения и роста прочности материала.

Исследование условий твердения изделий на основе известково-глиежевой смеси показало, что тепловлажностная обработка сырца способствует формированию более плотной структуры и повышению прочности силикатного материала [8, 9]. Анализ физико-механических свойств образцов, затвердевших в различных условиях, показал (табл. 5), что изделия подвергнутые к тепловлажностной обработке при температуре 90–95 °C в течение 8 ч более плотные (объемная масса 1,66 г/см^3) и прочные (27,4 МПа) по сравнению с аналогами затвердевших на воздухе и во влажной среде (над водой в эксикаторе).

Таблица 5

Свойства образцов в зависимости от условий твердения (Р = 30 МПа)

Условия твердения	Объемная масса, г/см^3	Водопоглощение, %	Прочность при сжатии, МПа
На воздухе	1,62	14,5	17,9
Во влажной среде	1,63	13,1	19,8
Тепловлажностная обработка	1,66	11,8	27,4



а) *б)*

Рис. 3. Микроструктура образцов, затвердевших:
а – после тепловлажностной обработки; б – при нормальных условиях

Повышенная прочность образцов, прошедших тепловлажностную обработку, связана с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция за счет извести и тонкодисперсного кварца, что обеспечивает водостойкость и гидравлические свойства изделиям.

Изучение микроструктуры образцов показало, что при тепловлажностной обработке с последующим твердением в структуре изделий наблюдается в значительном количестве цементирующая связка между твердыми зернами, что обеспечивает их прочное сцепление между собой с уменьшением объема внутренней пористости материала (рис. 3, а).

В структуре образцов затвердевших в нормальных условиях наблюдаются отдельные твердые зерна и их микроагрегаты, недостаточно сцементированные между собой (рис. 3, б).

Заключение

Таким образом, на основе отходов угледобычи – глиежей с известью без традиционной автоклавной обработки получен силикатный стеновой материал. Использованное сырье, ранее подвергнутое самовозгоранию и после механообработки, приобретает тонкодисперсное и частично аморфное состояние, активно взаимодействует с известью в условиях тепловлажностной обработки при 90–95 °С с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция, что приводит к получению материала плотной структуры и прочностью более 15 МПа. При прессовании смеси обеспечивается плотная упаковка твердых зерен и между ними в гелевидной известковокремниземистой связке образуются низкоосновные гидросиликаты кальция, обладающие гидравлическими свойствами.

Применение вскрышной горелой породы угледобычи расширяет сырьевую базу для производства силикатных стеновых материалов, но и решает проблему утилизации отходов промышленности.

Список литературы / References

1. Майдукова С.С. Экономическая целесообразность использования ресурсного потенциала минеральной составляющей отходов угольного производства // Економічний вісник. 2013. № 3. С. 145–153.

Maydukova S.S. The economic feasibility of using the resource potential tsiala mineral component of coal production wastes // Ekonomichniy visnik. 2013. № 3. P. 145–153 (in Russian).

2. Буравчук Н.И. Ресурсосбережение в технологии строительных материалов: учебное пособие. Ростов н/Д.: Изд-во ЮФУ, 2009. 224 с.

Buravchuk N.I. Resource conservation in the technology of building materials: a training manual. Rostov n/D.: Izd-vo YUFU 2009, 224 p. (in Russian).

3. Шинкевич Е.С., Луцкин Е.С. Технологические особенности производства силикатных изделий неавтоклавного твердения // Строительные материалы. 2008. № 11. С. 54–56.

Shinkevich E.S., Lutskin E.S. Technological features of the production of non-autoclaved silicate products // Stroitel'nyye materialy. 2008. № 11. P. 54–56 (in Russian).

4. Урханова Л.А. Повышение эффективности производства силикатных материалов и изделий использованием механохимической активации известково-кремнеземистых вяжущих // Техника и технология силикатов. 2011. Т. 18. № 2. С. 2–6.

Urkhanova L.A. Increasing of effectiveness production silicate materials and wares by using of me- chanochemical activation of lime-silica binders // Tekhnika i tekhnologiya silikatov. 2011. V. 18. № 2. P. 2–6. (in Russian).

5. Фролова М.А., Морозова М.В., Айзенштадт А.М., Тутыгин А.С. Алюмосиликатное вяжущее на основе сапонитсодержащих отходов алмазодобывающей промышленности // Строительные материалы. 2017. № 7. С. 68–70.

Frolova M.A., Morozova M.V., Ayzenshtadt A.M., Tutygin A.S. An Aluminum-Silicate Binder on the Basis of Saponite-Containing Waste of Diamond Industry // Stroitel'nyye materialy. 2017. № 7. P. 68–70 (in Russian).

6. Книгина Г.И. Строительные материалы из горелых пород. М.: Стройиздат, 1966. 207 с.

Knigina G.I. Burned building materials. M.: Stroyizdat, 1966. 207 p. (in Russian).

7. Попов Л.Н. Лабораторные испытания строительных материалов и изделий. М.: Высш. школа, 1984. 168 с.

Popov L.N. Laboratory tests of building materials and products. M.: Vyssh. Shkola, 1984. 168 p. (in Russian).

8. Тихомирова И.Н., Макаров А.В. Механизм фазообразования и твердения механоактивированных известково-кварцевых смесей при тепловлажностной обработке // Строительные материалы. 2013. № 1. С. 44–49.

Tikhomirova I.N., Makarov A.V. The mechanism of phase formation and hardening of mechanically activated lime-quartz mixtures during heat-moisture treatment // Stroitel'nyye materialy. 2013. № 1. P. 44–49 (in Russian).

9. Котляр В.Д., Явруян Х.С. Стеновые керамические изделия на основе тонкодисперсных продуктов переработки терриконов // Строительные материалы. 2017. № 4. С. 38–41.

Kotlyar V.D., Yavruyan Kh.S. Wall Ceramic Articles on the Basis of Fine-Disperse Products of Waste Pile Processing // Stroitel'nyye materialy. 2017. № 4. P. 38–41 (in Russian).