

Б.К. КАРА-САЛ

МИНЕРАЛЬНЫЕ ПОПУТНЫЕ ПРОДУКТЫ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ТУВЫ



Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Тувинский государственный
университет»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Тувинский институт комплексного освоения природных
ресурсов» СО РАН.

Б.К. КАРА-САЛ

МИНЕРАЛЬНЫЕ
ПОПУТНЫЕ ПРОДУКТЫ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ТУВЫ
Монография

КЫЗЫЛ
2020

УДК 666.362(571)
ББК 30.3.
К 21

Утверждено к печати Научно-техническим советом
ФГБОУ ВО «Тувинский государственный университет»

Научный редактор:

Рецензенты:

д.т.н., профессор Сибирского государственного индустриального университета
Столбоушкин А.Ю.
Заведующая кафедрой «Строительство и жилищно-коммунальное хозяйство»
ТувГУ к.т.н., доцент кафедры
С.С.Саая.

Кара-сал Б.К.

Минеральные попутные продукты промышленности
Тывы: монография / Б.К. Кара-сал. – Кызыл.: Изд-во ТувГУ,
2020 - 109с.

ISBN 978-5-91178-186-9

Приводятся результаты исследований попутных продуктов различных отраслей промышленности Республики Тыва. Приведены химический, минеральный и гранулометрические составы минеральных вторичных продуктов, а также их структурные особенности. Рассматриваются вопросы комплексной переработки и местных минеральных попутных продуктов промышленности. Выявлены перспективы направления применения отходов переработки минерального сырья.

Монография предназначена для студентов, аспирантов и научных сотрудников, занимающихся исследованием минерального сырья.

ISBN978-5-91178-186-9

© Б.К. Кара-сал, 2020

© Тувинский государственный университет, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ПОПУТНЫЕ ПРОДУКТЫ УГЛЕДОБЫЧИ	6
1.1. Образование и характеристики вскрышных пород угледобычи	6
1.2. Песчанники	11
1.2.1. Физико-механические свойства	11
1.2.2. Химический и минералогический составы	16
1.2.3. Технологические свойства	18
1.3. Аргиллиты	26
1.3.1. Физико – механические свойства	27
1.3.2. Химический состав	29
1.3.3. Минеральный состав	32
1.3.4. Технологические свойства аргиллитов	37
1.4. Глиежи	49
2. ПОПУТНЫЕ ПРОДУКТЫ СЖИГАНИЯ КАМЕННОГО УГЛЯ	59
2.1. Зола Кызылской ТЭЦ	59
2.2. Шлаки	68
3. ОТХОДЫ КАМНЕДРОБЛЕНИЯ	72
3.1. Отсевы полевошпатные	73
3.2. Отсевы цеолитсодержащей породы	76
4. ПОПУТНЫЕ ПРОДУКТЫ АСБЕСТООБОГАЩЕНИЯ	82
5. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ПОПУТНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	87
5.1. Получение керамического стенового материала из аргиллитовых вскрышных пород угледобычи	89
5.2. Силикатный стеновой материал на основе горелой породы угледобычи и извести	93
5.3. Легкий стеновой материал на основе золы	97
5.4. Пористый теплоизоляционный заполнитель из вскрышной породы угледобычи	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
ЛИТЕРАТУРА	106

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время повышается потребление природных ресурсов недр Земли, в том числе минеральных, что ведет к образованию большого количества попутных продуктов или техногенных отходов промышленности [1]. В связи с этим возникают глобальные экологические проблемы.

Остро проявлялись противоречия между потребностью в природных ресурсах и возможностью литосферы их удовлетворять.

Практика показывает, что при добыче и переработке минеральных ресурсов для получения конкретной продукции, доля готового материала составит в пределах 1-5% от извлеченных полезных ископаемых. Остальные массы являются попутными продуктами и представляются как отходы промышленности.

Известно, что в большинстве полезные ископаемые, в том числе минеральные ресурсы, добывают открытым способом. В результате территории карьеров занимают огромные площади, что исключает земли из хозяйственного оборота и нарушает природные ландшафты, а также биосферу (почвенный слой).

Необходимо отметить, что побочные продукты промышленности представляют собой материалы, прошедшие технологическую обработку (механическая обработка, дробление, измельчение, теплотехнические воздействия), аккумулирующие в себе огромные запасы химической энергии и обладающие, в связи с этим, ценными технологическими свойствами [2]. Как установлено, в подавляющем большинстве они имеют минеральную основу и являются природными силикатами, которые могут быть применены для производства различных видов продукции, в первую очередь для изготовления строительных материалов.

Существующие технологические процессы производства различных продуктов на основе минерального сырья построены таким образом, чтобы обеспечить качественные характеристики только основной продукции и все остальное без должной обработки списывается в отходы и направляется в отвалы.

По мнению Боженова П.И. [2], такое неправильное отношение к проблеме переработки сырья приводит к получению загрязненных по составу и свойствам побочных продуктов, что затрудняет их использование. Необходимо уделять внимание комплексной переработке полезных ископаемых, извлекаемых из недр Земли, т.е. переработке всего сырья в продукцию, что исключает возникновение побочных продуктов и отходов.

Для эффективного использования природных ресурсов минеральной основы, необходимо исследование попутных продуктов и техногенных отходов промышленности с выявлением их химико-минералогического состава и структурных особенностей, что позволяет определить оптимальные технологические параметры и режимы производства конкретного продукта.

1. ПОПУТНЫЕ ПРОДУКТЫ УГЛЕДОБЫЧИ

1.1. Образование и характеристики отвалов вскрышных пород угледобычи

Наиболее крупными попутными продуктами промышленности в Республике Тыва являются отвалы вскрышных пород угледобычи. Они образовались при добыче каменного угля открытым способом, так как по технологии сначала необходимо удаление вышележащих горных пород над угольными пластами. Практика показывает, что толщина пустых пород над слоем угля достигает до 100 м. В результате разработки, удаления и складирования вскрышных пород образуются отвалы – искусственные горные массивы (терриконы).

В Республике Тыва, разрабатываются четыре месторождения каменного угля: Каа-Хемское, Усть-Элегестское, Чаданское и Межегейское. При каждом разрезе угледобычи имеются крупные отвалы вскрышных пород. На рис 1.1. представлены места нахождения месторождений угля и отвалов вскрышных пород угледобычи на карте Тувы.

На первых трех месторождениях добыча каменного угля ведется открытым способом, а на Межегейском месторождении применяется подземный способ.

Из указанных месторождений самым первым в 1961 г начали разрабатывать Каа-Хемское месторождение и соответственно с того периода времени образовались и накопились вскрышные породы угледобычи в Туве.

Образование вскрышных пород и их отвалов связано с разработкой и удалением горных пород находящихся над углем в земле.

В Каа-Хемском и Чаданском угольных разрезах, из-за твердости и большой толщины пустых пород, при их разработке сначала производят взрывные работы. При взрыве происходит разрушение массива горных пород. После разрыхления массива горных пород начинается разработка с помощью экскаваторов. В зависимости от толщины пород, разработка ведется с одним или несколькими ярусами. В Каа-Хемском и Чаданском

угольных разрезах, где толщина вскрышных пород достигает до 40-60 м, разработка ведется двух – и трехярусным способом.

В первом ярусе верхний слой вскрышных пород складировуют вдоль карьерной выемки, в зависимости от длины стрелы экскаватора и драглайна. Вскрышные породы глубже 15-20 м относятся по второму ярусу, их разрабатывают другим экскаватором и драглайном. После загрузки в самосвалы их направляют в отвалы. В отвалах после разгрузки, вскрышные породы выравнивают бульдозером для последующих слоев.

На Усть-Элегестинском угольном разрезе в зависимости от твердости пород, разработка ведется с помощью мощных экскаваторов с ковшом активного действия, оснащенных мощными пневмомолотами разрушающими породу в процессе черпания.

Отвалы вскрышных пород занимают огромные территории. На рис. 1.2. показаны территории угольных разрезов и отвалов вскрышных пород угледобывающих предприятий Тувы. Наиболее крупные отвалы вскрышных пород имеются на территории Каа-Хемского угольного разреза, где длина отвалов достигает до 4 км, а ширина в пределах 600 м. При этом отвалы на Северном участке значительно превышают Южного участка. Следует отметить, что в Каа-Хемском угольном разрезе вскрышные породы сначала складировуют вдоль разрезных выемок, а основную часть пустых пород направляют в отвалы, где после разгрузки выравнивают для последующих слоев вскрышных пород.

Длина отвалов вскрышных пород Усть-Элегестского угольного разреза достигает до 2 км, а ширина более 200 м. Отвалы Усть-Элегестского участка имеют вид длинной и узкой полосы. Вдоль выемок отвалы имеют конусный вид, а на специальной отведенной территории плоский вид, (рис. 1.3) куда разгруженные вскрышные породы перемещают и выравнивают.



Рис. 1.1. Места нахождения месторождений угля и отвалов вскрышных пород угледобычи.

1 – Каа-Хемское; 2 – Усть-Элегестинское;
3 – Чаданское; 4 – Межегейское.

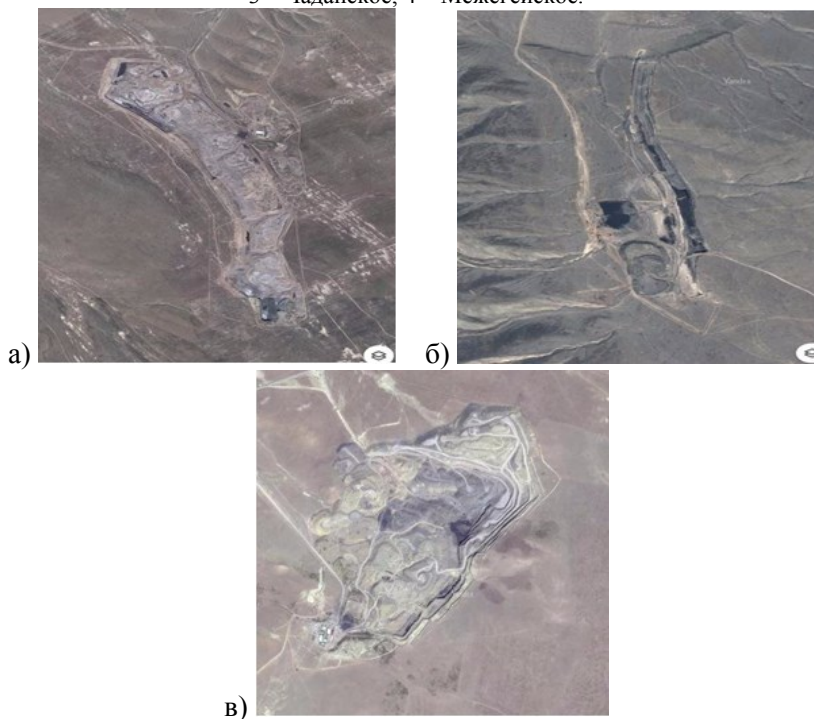


Рис. 1.2. Космические снимки территорий угольных разрезв и отвалов вскрышных пород;

а – Каа-Хемский; б – Усть-Элегестский; в – Чаданский.

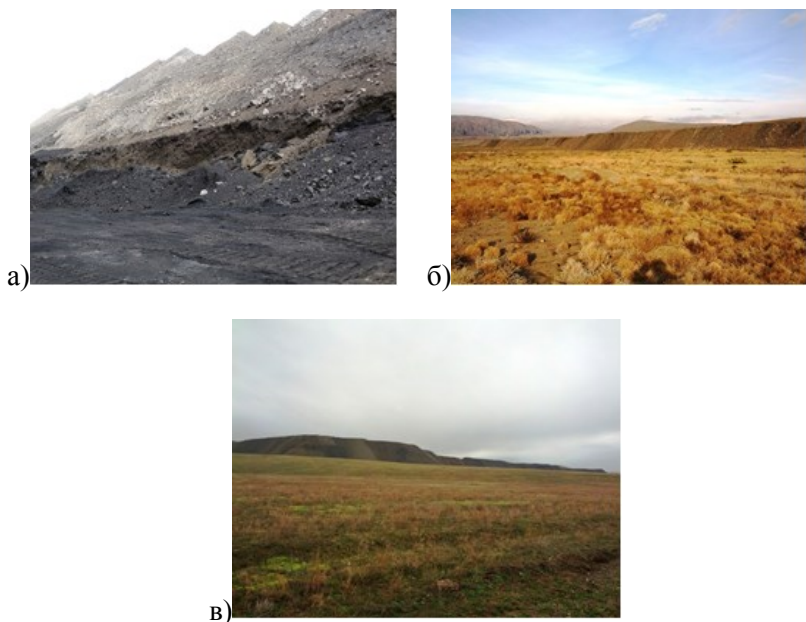


Рис. 1.3. Виды отвалов: а – конусные отвалы Каа-Хемского разреза; б – плоские отвалы Усть-Элегестского разреза; в – хребтовидные отвалы Чаданского участка.

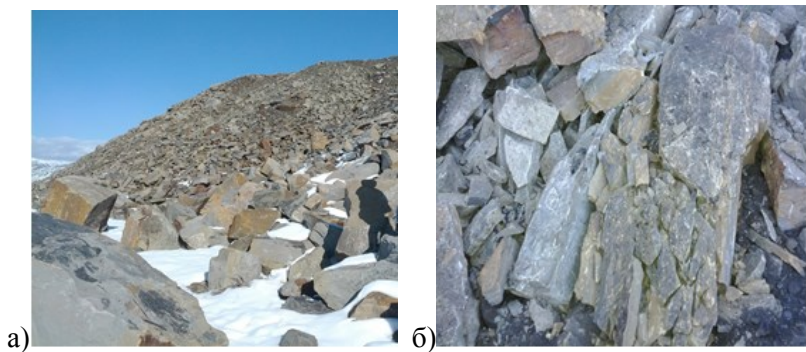


Рис. 1.4. Размеры вскрышных пород в отвалах.
а – крупные блоки и валуны; б – щебенистые и песчаные частицы.

Отвалы Чаданского угольного разреза занимают территорию длиной до 3 км, шириной до 1 км. При этом отвалы имеют хребтовидный вид.

По оценке специалистов, объемы вскрышных пород в отвалах угольных разрезов самые разные и зависят от длительности работы предприятий. В таблице 1.1 приведены примерные объемы вскрышных пород в отвалах угольных разрезов.

Таблица 1.1. Объемы вскрышные пород в отвалах

№	Наименование угольных предприятий	Объемы вскрышных пород, млн.т.
1	Каа-Хемское	45
2	Усть-Элегесткое	4
3	Чаданское	30
4	Межегейское	до 1

Большие объемы вскрышных пород в Каа-Хемском угольном разрезе связаны с длительностью эксплуатации месторождения угля (с 1961 г) и значительной толщиной пустых вскрышных пород над угольными пластами.

Тувинская энергетическая компания на Усть-Элегестском месторождении работает с 2014 г, поэтому объемы вскрышных пород значительно меньше.

Чаданский угольный разрез имел гораздо меньший объем добычи угля, соответственно объем вскрышных пород меньше, чем в Каа-Хемском разрезе.

Вскрышные породы в Межегейском предприятии образовались в результате подземного прохода к угольным пластам и объемы вскрышных пород незначительны.

В результате разработки взрывным способом и последующей разработке экскаватором и драглайном, а также вследствие загрузки и разгрузки, а также перемещение бульдозером, вскрышные породы в отвалах имеют фракционный состав в широких пределах, начиная от крупных

блоков и валунов (100-1500 мм) до мелких щебенистых и песчаных частиц (рис. 1.4).

Вскрышные породы угледобычи Тувы, в зависимости от вида представлены песчаниками, глинистыми сланцами (аргиллиты), глиежами (горелые породы) и алевролитами. В таблице 1.2 приведены составы вскрышных пород угольных разрезов Тувы.

Таблица 1.2. Состав вскрышных пород

Угольные разрезы	Наименование пород
Каа-Хемский	песчаники глинистые сланцы, алевролиты
Усть-Элегестской	Песчаники, глинистые сланцы
Чаданский	Песчаники, глиежи, глинистые сланцы.
Межегейский	Песчаники, глинистые сланцы, алевролиты.

Выявлено, что в отвалах Каа-Хемского угольного разреза преобладают серые песчанки (60-65 %) при незначительном количестве серых алевролитов. Среди вскрышных пород Усть-Элегестского разреза доминируют глинистые сланцы или аргиллиты, а в отвалах Чаданского участка в значительном количестве присутствуют горелые породы (глиежи) и глинистые сланцы. Вскрышные породы Межегейского угольного предприятия отличаются мелкими размерами (не более 200 мм) и наличием желтых и желто-красного цвета песчаников.

1.2. Песчаники

1.2.1. Физико-механические свойства

Песчаники являются основными породами над угольными пластами, и больше половины объема отвалов представлены данными породами. При этом они имеются в отвалах всех местных угольных разрезов, в том числе на Межегейском угольном разрезе, где добыча угля ведется подземным способом.

Песчаники образуются путем цементации зерен песка при просачивании через них разнообразных минеральных растворов [3]. В зависимости от разновидности связующего различают кремнистые, известковые, железистые, гипсовые и глинистые виды песчаников.

Их прочность определяется видом природного цемента, характером его сцепления с зёрнами песка, плотностью породы.

В отвалах песчаники представлены крупными глыбами, валунами, щебенистыми и песчаными частицами. На рис. 1.5 приведены валуны песчаника на отвале Каа-Хемского угольного разреза.

Исследования показали, что песчаники имеют плотную мелкозернистую структуру, где частицы песка цементированы известковым связующим, поэтому имеют светло-серый цвет. Также встречаются песчаники светло-коричневого цвета с брекчевидной структурой, где более крупные зёрна кварца и полевых шпатов склеяны природным связующим светло-коричневой окраски. На рис. 1.6 приведена структура светло-серых и светло-коричневых песчаников Каа-Хемского угольного разреза.

Песчаники в отвалах Усть-Элегестинского угольного разреза имеют мелко- и среднезерновую структуры, цементированы известковым связующим. Цвет – светло-серый. Представлены крупными глыбами, валунами и щебнем. Встречаются песчаники серого темного цвета из-за присутствия углистых частиц.

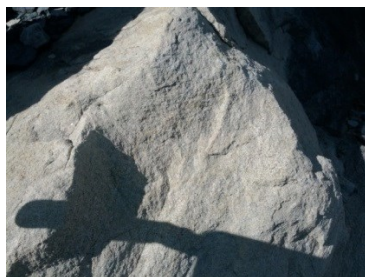
Уплотнённые песчаниковые породы Чаданского участка отличаются плотной структурой, где присутствуют мелкие, средние и крупные частицы. Выявлено наличие коричневых и красно-коричневых песчаников, что свидетельствует о значительном присутствии железистых соединений в фазовом составе зёрен песка и в связующем.

Песчаники в отвалах вскрышных пород Межегейского угольного предприятия отличаются малыми размерами пород, где максимальная величина до 15 см, что связано с подземным способом добычи угля и методом удаления пустых пород. При этом песчаники имеют желто-красную и желто-оранжевую окраску. По сравнению с отвалами других угольных разрезов, объёмы вскрышного песчаника незначительны (не более 1 млн.г.).

В таблице 1.3 приведены физико-механические характеристики песчаников, находящихся в отвалах угольных предприятий Тувы.



Рис. 1.5. Валуну песчаника в отвалах Каа-Хемского угольного разреза



а)



б)

Рис. 1.6. Структура песчаников в отвалах Каа-Хемского угольного разреза:

а – светло-серых;

б – светло-коричневых.

Таблица 1.3. Физико-механические характеристики песчаников

Наименование отвалов	Объемная масса, кг/м ³	Пористость %	Водопоглощение, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Коэфф. размягчения Кр

Каа-Хемские	2310	13,4	4,5	72,4	0,92
Усть-Элегестинские	2280	13,8	4,8	67,5	0,89
Чаданские	2320	11,7	3,9	74,2	0,93
Межегейские	2350	11,2	3,2	78,3	0,94

Как видно из таблицы 1.3 наиболее тяжелыми являются межегейские песчаники светло-коричневого цвета, легче всех оказались усть-элегестские песчаники с объемной массой 2280 кг/м³. Соответственно, более плотными являются межегейские песчаники с пористостью 11,2 %. Усть-Элегестские песчаники отличаются более высокой пористостью, чем каа-хемские и чаданские песчаники.

По способности поглощать воду отличаются усть-элегестские и каа-хемские песчаники, где водопоглощение 4,5 – 4,8 %, что больше, чем у чаданских и межегейских песчаников.

Механическая прочность местных песчаников колеблется в пределах 67,5 – 78,3 МПа, тем не менее наиболее прочными являются вскрышные породы межегейского участка добычи угля, где прочность песчаников достигает до 76,5-78,3 МПа. Менее слабой прочностью характеризуются песчаники Усть-Элегестского угольного разреза, у которых механическая прочность равна 67,5 МПа.

Незначительный разброс механической прочности песчаных вскрышных пород угледобычи, вероятно, связано с тем, что Каа-Хемский, Усть-Элегестский и Межегейский угольные разрезы находятся на территории одной Центральной угольной зоны, где расстояние между месторождениями не более 40 км и действует примерно одинаковый механизм образования и уплотнения минералов.

Если сравнивать физико-механические свойства песчаных вскрышных пород угледобычи со свойствами их аналогов из угледобывающих регионов (Кемеровская область, Хакасия и Красноярский край), то местные песчаниковые вскрышные

породы угледобычи, отличаются более высокой прочностью и уплотнением [4].

Местные вскрышные песчаниковые породы имеют коэффициент размягчения в пределах 0,89-0,94, что свидетельствует о сильном уплотнении и прочном соединении песчаных частиц со известковыми и кремнеземистыми природными связующими. Это свидетельствует о незначительном размокании местных песчаников при водопоглощении или расклинивающее действие молекул воды недостаточно для проникновения межзерновое пространство песчаных частиц. Соответственно, местные песчаники следует характеризовать, как водостойкие породы.

На рис. 1.7 приведены образцы распиленные из каа-хемских и межегейских песчаников. Серая окраска и мелкозернистая структура изделий на основе каа-хемских песчаников похожи с их аналогами из отвалов Усть-Элегестского и Чаданского угольных разрезов. Межегейские песчаники отличаются светло-коричневым цветом и среднезернистой структурой.



Рис. 1.7. Образцы каа-хемских (а) и межегейских (б) песчаников

1.2.2. Химический и минералогический составы

Изучение химического состава вскрышных песчаных пород угледобычи позволяет определить не только присутствие определенных элементов, но и выявить возможные направления использования попутных продуктов для производства конкретной продукции.

Химический состав песчаных пород выявлен согласно общепринятой методике для определения оксидов [5].

В таблице 1.4 представлен химический состав песчаных пород. Анализ химического состава каа-хемских песчаных пород показывает, что содержание основных оксидов данной породы характерно для полиминеральных песков.

Таблица 1.4. Химический состав песчаных пород

Наименование месторождений	Содержание оксидов, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ca O	Mg O	K ₂ O	Na ₂ O	п.п. п.
Каа-Хемское	67,42	10,84	4,03	2,95	1,94	1,84	0,74	0,87
Усть-Элегестское	66,35	11,03	3,84	3,41	2,83	2,01	0,94	0,75
Межегейское	68,34	11,43	8,35	2,14	0,98	1,63	1,41	0,98
Чаданское	69,47	10,94	5,84	3,07	1,34	1,84	1,87	0,71

Доля оксида кремния SiO₂ в ней значительно уступает кварцевым пескам (более 90%), что позволяет песчаные породы рассматривать как активный компонент для искусственных конгломератов на основе силикатных и цементных бетонов. Содержание Al₂O₃ менее 13%, соответственно сырье относится к кислой группе. Содержание оксида железа менее 5%, и в сочетании с щелочземельными оксидами (CaOиMgO) порода имеет серую окраску. Концентрация оксидов кальция и магния менее 4 %, что свидетельствует об отсутствии активных вяжущих компонентов. Доля щелочных компонентов (K₂O

и Na_2O) не превышает 3 % и характерна для полиминеральных песков. Незначительная потеря массы при прокаливании информирует об отсутствии компонентов (глинистых минералов и карбонатных) содержащих химически связанную воду и выделяющих газообразные продукты при термической обработке. По химическому составу каа-хемские песчаники следует рассматривать как инертный материал, по отношению вяжущих веществ и для получения обожженных керамических материалов.

Усть-Элегестские песчаники имеют примерно одинаковый химический состав как и каа-хемские песчаники. Содержание оксида кремния чуть меньше, чем у каа-хемских песчаников. По доли Al_2O_3 усть-элегестские песчаники также относятся к кислым породам, а содержание оксида железа менее 4 %.

Щелочеземельные оксиды в усть-элегестских песчаниках чуть больше, чем у каа-хемских. Щелочные компоненты тоже, чуть выше. Потери при прокаливании усть-элегестских песчаников менее 1%.

Межегейские песчаники подземной добычи отличаются повышенным содержанием оксида железа (более 8 %) порода имеет светло-коричневую окраску.

В Чаданских песчаниках больше чем в других присутствует оксид кремния (более 69 %) и имеется повышенное содержание оксида железа и щелочеземельных компонентов.

Учитывая практику использования песчаников как заполнителя для растворов и бетонов, можно констатировать о соответствии химического состава местных песчаников, как алюмосиликатное сырье для изготовления искусственных конгломератов.

Минералогический состав тувинских песчаников примерно одинаковый и представлен кварцем, полевыми шпатами, слюдой. В дифрактограмме песчаника Каа-Хемского угольного разреза представленной на рис. 1.8, четко видны пики кварца (d/n : 0,426; 0,334; 0,246; 0,228; 0,231; 0,182; 0,154); плагиоклаза (d/n : 0,640; 0,403; 0,378; 0,367; 0,319; 0,290; 0,238; 0,219; 0,178); слюды (d/n : 1,00; 0,500; 0,452; 0,334; 0,286; 0,256).

Наряду с указанными минералами, выявлено присутствие глинистого минерала – каолинита (d/n : 0,718; 0,447; 0,358; 0,256; 0,234). Необходимо отметить, что в дифрактограммах пики разных минералов часто совпадают, что затрудняет расшифровку минералов.

Установлено, что в межегейских песчаниках присутствует сидерит (железный шпат), карбонатный минерал состава $FeCO_3$. В чаданских песчаниках в незначительном количестве присутствуют магнетит и гетит. В песчаниках Усть-Элегестского угольного разреза наличие полевого шпата чуть меньше (44-48 %), чем в песчаниках Каа-Хемского угольного разреза (52-56 %).

Исследованные песчаники образовались в результате уплотнения и цементации зерен кварца и полевых шпатов (ортоклаза и плагиоклаза) различными природными связующими, как кремнеземистыми, известковыми и глинистыми.

В отличие от Боомских песчаников, которые образовались естественным путем без сильного уплотнения, песчаники из вскрышных пород характеризуются наличием мелких минералов, что связано с условием кристаллизации минералов.

Изучение структуры песчаников показало, что зерна минералов имеют различные формы, что видно из микроструктуры песчаников, приведенной на рис. 1.8. Между уплотненных кристаллов минералов находятся прослойки цементирующего вещества.

В целом, минеральный состав песчаников из вскрышных пород угледобычи характерен для осадочных пород и в зависимости от условия образования из присутствующих минералов сформирована уплотненная мелкозернистая структура.

1.2.3. Технологические свойства

Песчаники из вскрышных пород угледобычи в зависимости от химико-минералогического состава и структурных особенностей применяются для производства строительных материалов. Опыт показывает, что они могут быть

использованы в качестве крупных и мелких заполнителей для изготовления бетонов, растворов и композиционных материалов.

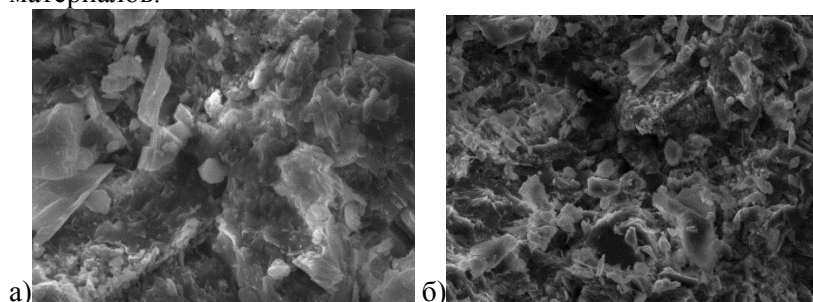


Рис. 1.8. Микроструктура песчаников:
а – каа-хемские; б – межегейские.

Любая твердая горная порода для использования в качестве компонента смеси или шихты, должна подвергаться дроблению и измельчению, чтобы получился материал с определенной дисперсностью. Размерность измельченных частиц влияет на технологические свойства массы. Поэтому, в первую очередь необходимо рассмотреть гранулометрический состав массы, подвергнутой грубому и тонкому помолу.

Гранулометрический состав. Учитывая большой запас в отвалах и близость к предприятием, определен гранулометрический состав песчаников Каа-Хемского угольного разреза после дробления в щековой дробилке. Рассмотрены щебенистые (размеры 5-70 мм) и песчаные частицы (размеры 0,14-5 мм). В таблице 1.5 приведен гранулометрический состав щебня на основе Каа-Хемского песчаника (масса 10 кг).

Таблица 1.5. Гранулометрический состав щебня

Остаток	Размеры отверстий сит, мм				
	40	20	10	5	Прошло через сито № 5
Частный, кг	0,65	5,10	3,47	0,56	0,22
Частный, %	6,5	51,0	34,7	5,6	2,2
Полный, %	6,5	57,5	92,2	97,8	100

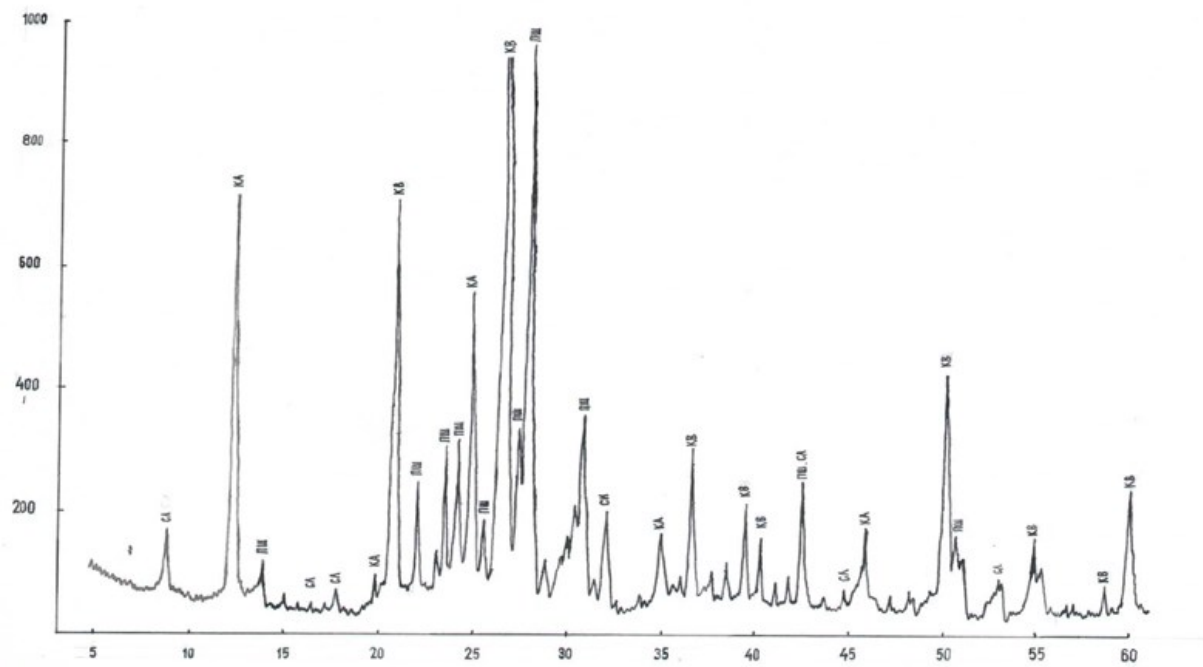


Рис. 1.8. Дифрактограмма каа-хемского песчаника.
 КВ – кварц; ПП – полевые шпаты; СЛ – слюда; КА – каолинит.

Выявлено, что при дроблении каа-хемских песчаников частицы с размерами 20-40 мм составляют 51,0 %, т.е. больше половины дробленного материала. Зерна с размерами 10-20 мм составляют 34,7 %, что больше одной трети полученной пробы. Доля песчаных частиц менее 2,2 %.

Следует отметить, что ширина выходной щели щековой дробилки составляла 5 мм, поэтому содержание частиц размерами менее 5 мм незначительно.

Установлено, что в дробленном щебне содержание пластичных или лещадных частиц составляет 22 % (по массе) и щебня можно классифицировать как обычный (менее 35 %).

Выявлено, что в щебне в основном присутствуют кубовидные частицы.

Дробимость фракции песчаника с размерами частиц менее 40 мм, при испытании в стандартном цилиндре диаметром 150 мм, соответствует марке Д 16 (потеря в массе 15 %).

Пустотность щебня песчаника фракции размерами частиц 10-20 мм составляет 41 %, что чуть менее пустотности щебня на основе гранитов и сиенитов [4].

Как ранее выявлено, прочность при сжатии каа-хемских песчаников колеблется в пределах 70-72 МПа [5]. Технологические свойства щебня (зерновой состав, пустотность, содержание пластичных частиц) из каа-хемских песчаников вполне соответствуют требованиям ГОСТа для крупных заполнителей бетона.

Изучение зернового состава песчаной фракции (размеры менее 5 мм), полученной при дроблении щебня песчаника показало, что в гранулометрическом составе материала преобладают частицы с размерами менее 0,63 мм (табл. 1.6).

Как выявлено, общее содержание частиц размерами менее 0,63 мм составляет 61,8 %. Доля крупных частиц (более 1,25 мм) равна 13,7 %. Концентрация пылеватых частиц (размеры менее 0,14 мм) в пределах 3,8 %.

Таблица 1.6. Зерновой состав песчаной фракции песчаника
(масса 1 кг)

Остаток	Размеры отверстий сит, мм
---------	---------------------------

	2,5	1,25	0,63	0,31	0,14	Прошло через сито № 0,14
Частный, кг	2,7	110	245	380	200	38
Частный, %	2,7	11,0	24,5	38,0	20,0	3,8
Полный, %	2,7	13,7	38,2	76,2	96,2	100

По модулю крупности, песчаная фракция каа-хемских песчаников относится к средним, так как $M_k=2,27$.

Объемная насыпная масса песчаной фракции равна 1520 кг/м³, что чуть меньше, чем у чистых местных полевошпатовых песков.

Пустотность песчаной фракции измельченных песчаников равна 40 %.

Содержание глинистых и пылеватых частиц в песчаной фракции песчаников колеблется в пределах 1,6-1,8 %, что меньше допустимой величины (2 %). Испытание на содержание глинистых и пылеватых частиц проведено методом отмучивания.

Анализ полученных свойств песчаной фракции песчаника показывает, что при применении исходного материала в качестве мелкого заполнителя в бетонах и в растворах, расход вяжущего будет на уровне средних песков и прочность затвердевшего бетона и раствора будет больше, чем в случае чистых песков, так как, поверхность зерен шероховатая и имеются микротрещины, что способствует прочному сцеплению цементного камня с заполнителем.

Песчаную смесь измельченного песчаника лучше всего использовать по фракциям, что позволяет получить плотную упаковку зерен и уменьшить толщину связки. Здесь лучше всего использовать метод Боженова П.И. [2], для подбора состава смеси плотной смеси. В основе этого метода лежит прерывистая гранулометрия заполнителей. Им установлено, что соотношение размеров зерен двух любых смежных фракций заполнителей равно 0,226 (при шарообразной форме зерен). Наряду свойств

крупных и мелких заполнителей на основе песчаников, изучены свойства тонкоизмельченного материала, полученного путем механообработки в шаровой мельнице. После измельчения определяли тонкость помола, которая оценивалась остатками на наборе сит.

Учитывая практический опыт измельчения сырьевых материалов при производстве силикатных и керамических изделий, где показателем тонкости помола служит остаток на сите 0,063 (не более 5 %), то диспергированный материал просеивала через набор сит с размерами ячеек до 0,063 мм. При этом определяли продолжительность измельчения до необходимой тонкости помола.

В таблице 1.7 приведены результаты ситового анализа тонкоизмельченного порошка каа-хемского песчаника в зависимости от продолжительности механической обработки в шаровой мельнице.

Таблица 1.7. Влияние продолжительности измельчения на тонкость помола

Продолжительность измельчения, ч	Остаток на сите с размерами ячейки (мм), %						Прошло через сито 0,063, %
	0,14 0	0,10 0	0,09 0	0,08 0	0,07 1	0,06 3	
2	12,4	7,3	14,2	10,0	14,5	9,3	31,3
4	8,1	4,4	5,0	4,7	6,0	13,6	58,2
5		0,7	1,4	3,4	5,1	12,1	77,3
6			0,2	1,4	1,7	3,7	93,2
7				0,6	0,9	1,4	97,1

Выявлено, что с увеличением продолжительности измельчения повышается тонкость помола песчаников. Установлено, что после 6 часов измельчения содержание частиц размерами менее 0,063 мм достигает более 90 %. После 7 часов механообработки доля тонкодисперсных частиц (менее 0,063 мм) превышает 97 %.

Необходимо отметить, что частицы с размерами менее 0,063 мм отличаются повышенной реакционной способностью,

из-за частичного перехода кварцевых частиц в аморфное состояние, что очень важно для дальнейших технологических переделах. Диспергированию твердых частиц кварца, полевых шпатов при помоле способствует присутствие слюдястых и глинистых минералов, которые отличаются значительно большей размолоспособностью [6].

В результате механической обработки и диспергирования частиц повышается удельная поверхность измельченного порошка. В таблице 1.8 приведена удельная поверхность измельченного материала в зависимости от продолжительности механообработки.

Таблица 1.8. Изменение удельной поверхности измельченной пробы песчаника

Продолжительность измельчения, ч	Удельная поверхность, м ² /кг
4	605
5	664
6	717
7	738

Как выявлено, удельная поверхность измельченных проб, подвергнутых к механообработке 6 и 7 часов, существенно не отличается. Поэтому, оптимальной продолжительностью диспергации песчаников в шаровой мельнице, в данном случае является 6 часов.

Следует отметить, что повышение удельной поверхности и доли аморфных составляющих измельченных материалов является признаком высокоэнергетического состояния пробы.

При частичной аморфизации зерен в них развиваются различные дефекты, энергия которых обуславливает в дальнейшем образование новых аргилированных частиц.

Как отмечается [7], вследствие процессов аморфизации частиц, накопления дефектов структуры зерен и образования новых фаз при механоактивации природных алюмосиликатных пород, улучшаются технологические свойства полученного продукта.

Таким образом, при помоле песчаника в шаровой мельнице, наряду с уменьшением размера частиц, изменяется фазовый состав материала с увеличением доли аморфных фаз, которые играют важную роль в технологических свойствах сырья.

Гидравлическая активность. Гидравлическая активность песчаников обусловлена содержанием в них SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , в свободной активной форме вступающих в реакцию с известью [8]. Как известно, тонкоизмельченные кварцсодержащие породы, как песчаники и горные породы, обладают способностью набухать при взаимодействии с известковым раствором с образованием гелеобразных соединений, склонных к последующей кристаллизации и отверждению, и могут использоваться как гидравлические добавки в вяжущих веществах.

Для определения гидравлической активности использован метод оценки количества поглощенной извести из ее насыщенного раствора тонкоизмельченных песчаников. Насыщенный известковый раствор (НИР) гидрооксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с массовой долей 0,15 %.

Исследования проведенные в лаборатории материаловедения Тувинского института комплексного освоения природных ресурсов СО РАН показали, что модуль активности M_a каа-хемского песчаника равен 0,22, а силикатный модуль M_c равен 4,49, что позволяет отнести его числу активных пород [9]. Выявлено, что тонкоизмельченный каа-хемский песчаник через 1, 3 и 7 суток поглощает гидрооксида кальция 9; 16 и 19 ммоль/кг, что свидетельствует о высокой гидравлической активности данного сырья. Увеличение времени контакта с известковым раствором способствует заполнению поверхности минералов песчаника молекулами гидрооксида кальция, т.е. образование мономолекулярного слоя на поверхности частиц.

Высокая химическая активность тонкоизмельченного песчаника позволяет получить на основе известково-песчаниковой массы силикатные стеновые материалы естественного и активного твердения.

1.3. Аргиллиты

Аргиллитами называют уплотненные и видеизмененные каменистые породы, содержащие глинистые минералы, не размокающие в воде. Аргиллиты имеются во всех отвалах Каа-Хемского, Усть-Элегестинского и Чаданского угольных разрезов. В отвалах они находятся в виде валунов, щебня и песчаных частиц.

В зависимости от условий образования и уплотнения, структура аргиллитов изменяется от сплошной до плотной. Менее плотные и имеют определенную слоистость аргиллиты Усть-Элегестинского угольного разреза, что связано с небольшой глубиной карьера (до 20 см).

Более плотные аргиллитовые породы, выявлены в отвалах Чаданского угольного разреза, где глубина карьера достигает до 80 м.

Цвет аргиллитов меняется от серого до оранжевого, что связано с химическим составом пород и наличием органических веществ (уголь).

Аргиллитовые породы Каа-Хемского угольного разреза до переработки находились в верхнем участке массива горных пород над угольными пластами, именно поэтому имеют плотную структуру с более крупными частицами. В структуре Чаданских аргиллитов частицы более уплотнены из-за высокого давления от вышележащих песчаников.

Необходимо отметить, что аргиллиты Усть-Элегестинского участка находясь в отвалах испытывают трансформационные изменения.

Выявлено, что аргиллиты вследствие освобождения от давления и напряженного состояния, через определенное время подвергаются к разуплотнению с образованием трещин, и распадаются мелкие частицы, что показано на рис. 1.9.

Разуплотнение аргиллитов связано с тем, что при уплотнении породы в горном массиве все минералы, особенно пористые, слоистые и каркасные, подвергаются сильному уплотнению с значительным уменьшением размеров, переходя в напряженно-сжатое состояние. А при переработке горной породы, когда сняты сжимающие усилия, сжатые минералы

постепенно разуплотняются, переходя в первоначальное свободное положение. Иногда, когда растягивающие напряжения больше чем сила связи частиц, наступает разрушение породы с образованием трещин и распадом на мелкие частицы.



Рис. 1.9. Разуплотнение и распад аргиллитов на мелкие частицы (В Усть-Элегестинских отвалах)

1.3.1. Физико – механические свойства

Физико–механические свойства аргиллитов определены путем изготовления опытных образцов с их испытанием. Они имели размеры 50х50х50 мм. В таблице 1.9 приведены физико-механические свойства аргиллитов трех месторождений.

Таблица 1.9. Физико-механические свойства аргиллитов

Место- рождения	Объемн ая масса, г/см ³	Пористос ть, %	Водопог ло- шение	Предел прочнос ти при сжатии, МПа	Кoeffици ент размягчен ия, k_p

Каа-Хемское	2,34	9,7	5,1	42,7	0,75
Усть-Элегестское	2,37	8,4	4,8	43,5	0,77
Чаданское	2,39	6,4	3,7	51,2	0,81

Анализ полученных данных показывает, что из числа исследованных аргиллитов наиболее тяжелыми являются Чаданские аргиллиты с объемной массой 2,39 г/см³. Наиболее легкими являются Каа-Хемские аргиллиты, у которых средняя плотность в пределах 2,34 г/см³. Уплотненные породы Усть-Элегеста занимают среднее положение.

Как вследствие плотности и объемной массы, пористость аргиллитов в пределах 6,4-9,7%. Менее пористы аргиллиты Чаданского месторождения с пористостью 6,4 %.

По водопоглощению высокую поглощающую способность имеют образцы из Каа-Хемских аргиллитов, где данный показатель достигает до 5,1%. Менее открытые и сообщающие поры имеют образцы из Чаданских аргиллитов, где водопоглощение 3,7%.

Из-за более плотной структуры и химической основы, Чаданские аргиллиты отличаются высокой прочностью, где сила связи между частицами достигает до 51,2 МПа. Прочность аргиллитовых пород Каа-Хемского и Усть-Элегестского месторождений 42,7 и 43,5 МПа соответственно. Высокая прочность Чаданских аргиллитов связана также с минеральной основой составляющей породы. Выявлено, что в минеральном составе Чаданских аргиллитов присутствует более плотный глинистый минерал – иллит [10].

Если сравнивать аргиллиты с другими горными породами, то их прочность гораздо меньше, чем прочность песчаников (72-74 МПа) и глин (57-63 МПа). В то же время, прочность аргиллитов больше, чем у кирпичей и бетонов (10 – 40 МПа).

На рис. 1.10 приведены образцы аргиллитов, отличающихся по цвету и структуре.

Выявлено, что из числа местных аргиллитов водостойкими оказались породы Чаданского месторождения, где коэффициент размягчения более 0,80. Менее водостойки образцы из Каа-Хемских и Усть-Элегестинских аргиллитов. Повышенный k_p свидетельствует о плотности и наличии закрытых пор в структуре Чаданских аргиллитов.

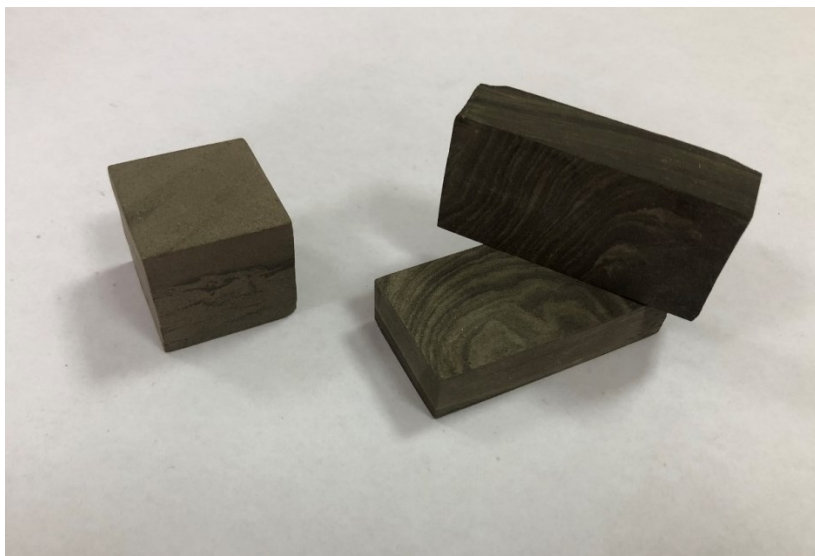


Рис. 1.10. Образцы аргиллитов

1.3.2. Химический состав

Изучение химического состава аргиллитов позволяет определить не только присутствие определенных элементов и оксидов, но и выявить возможные направления использования глиносодержащих уплотненных пород для производства конкретной продукции.

Химический состав аргиллитов определен в аналитической лаборатории Тувинского института комплексного освоения природных ресурсов СО РАН Е.Н.

Тимошенко. Химический состав аргиллитов определен согласно общепринятой методике [11].

В таблице 1.10 приведен химический состав исследованных аргиллитовых вскрышных пород.

Анализ химического состава аргиллитов показывает, что содержание основных силикатных оксидов в данных породах характерно для легкоплавких глинистых пород.

Доля оксида кремния в пределах 60,14-64,02%, что считается как средняя величина для природных силикатов.

Таблица 1.10. Химический состав.

Наименование месторождений	Содержание оксидов, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ca O	Mg O	K ₂ O	Na ₂ O	п.п. п.
Каа-Хемское	62,0	12,5	5,24-	1,3	1,1	1,7	1,14	9,33
	5-	8-	6,83	2-	4-	6-	-	-
	63,6	13,0		2,2	2,0	2,2	2,03	11,2
Усть-Элегестское	7	7		4	9	1		5
	61,7	11,8	6,18-	1,3	1,7	1,9	1,48	9,72
	5-	4-	7,37	5-	9-	4-	-	-
Чаданское	64,0	12,8		2,0	2,3	2,8	1,97	12,3
	2	9		1	4	8		1
	60,1	10,8	7,03-	2,0	1,6	1,8	1,65	7,14
	4-	3-	9,05	4-	4-	4-	-	-
	62,2	11,7		3,1	2,4	3,0	2,07	10,3
	3	6		3	5	5		8

Кремнезем считается огнеупорным оксидом и его повышенное содержание увеличивает температуру плавления сырья.

Доля Al₂O₃ в исследованных аргиллитах менее 13%, соответственно сырье следует отнести к кислому. Оксид алюминия тоже влияет на тугоплавкость материала. По сравнению каолинистых пород, где Al₂O₃ более 30%, концентрация оксида алюминия характерна для легкоплавких веществ.

Содержание железистых соединений больше 5% и породы следует отнести к сырью с высоким содержанием красящих элементов. Из-за значительного содержания оксидов железа, после термической обработки материал имеет красный цвет. Выявлено, что чаданские аргиллиты отличаются высоким содержанием железистых соединений.

Следует отметить, что в аргиллитах железистые соединения присутствуют в разных формах.

Присутствие щелочеземельных оксидов (CaO и MgO) в тувинских аргиллитах в пределах 2-5%, что считается средней величиной. Оксиды кальция и магния входят в состав различных силикатов и карбонатов, а также могут присутствовать в чистом виде. Наличие щелочеземельных оксидов в составе карбонатов снижает качество сырья.

Содержание щелочных оксидов (K_2O и Na_2O) в местных аргиллитах в количестве 2-4%. Указанные оксиды влияют на легкоплавкость сырья, чем больше щелочных оксидов, тем меньше температура огнеупорности сырья. Доля щелочных оксидов, можно считать, средняя. Больше других оксиды калия и натрия содержат чаданские аргиллиты.

Высокой потерей массы при прокаливании (п.п.п.) отличаются каа-хемские и усть-элегестские аргиллиты, что связано с минеральной основой. Как установлено, в указанных породах глинистые минералы представлены монтмориллонитом, который отличается высоким содержанием физически и химически связанной воды [12]. Чаданские аргиллиты имеют меньшую потерю массы при обжиге, так как содержат глинистый минерал – иллит, где значительно меньше воды. Потеря массы пород при нагревании еще связана с наличием углистых частиц в фазовом составе сырья. Установлено, что в аргиллитах содержание угля достигает до 10% в зависимости от близости породы к угольным пластам и условий разработки и транспортировки.

По химическому и минералогическому составу, можно с достаточной степенью достоверности судить о пригодности данного сырья для производства тех или иных видов строительной керамики. Это особенно важно на ранних этапах

оценки сырья и для принятия решения о целесообразности проведения дальнейших работ, требующих значительных материальных затрат.

При изучении химического состава следует иметь в виду, что тот или иной оксид может входить в состав разных соединений или находиться в свободном виде. Соответственно и роль, которую он выполняет, может быть различна. Кроме того, химический состав для многих видов минералов не является строго постоянной величиной. Для них характерны изоморфные замещения и один и тот же минерал может иметь несколько разновидностей [13].

В целом, можно констатировать, что химический состав тувинских аргиллитов благоприятствует получению на их основе изделий строительной керамики путем тонкого измельчения. Это делает данное сырье достаточно перспективным сырьем для производства и других видов строительных материалов.

1.3.3. Минеральный состав

Минеральный состав аргиллитов характеризует присутствие различных минералов. Так как аргиллиты являются уплотненными и цементированными глинистыми породами, то их минеральный состав должен быть характерен присутствием полимерных силикатных пород.

Определение минералогического состава исследованных местных аргиллитов выполнено с помощью рентгенофазового анализа в Томском научном центре коллективного пользования при государственном университете.

Минеральный состав и соотношение минералов, слагающие все фракции (глинистые, пылеватые, песчаные), а также степень их метификация являются важными характеристиками для породы.

Выявлено, что минералогические составы каа-хемских и усть-элегестинских аргиллитов примерно одинаковые, отличаются только содержанием минералов. В них присутствуют кварц, ортоклаз, гидроксиды железа, кальций. Глинистые минералы представлены монтмориллонитом,

который характеризуется более рыхлой структурой и наличием ионов замещения.

На рис 1.11 представлена дифрактограмма усть-элегестинских глинистых аргиллитов. На дифрактограмме присутствуют пики кварца, полевых шпатов, представленных ортоклазом, хлоритом и глинистым минералом – монтмориллонитом. Кроме указанных минералов зафиксировано наличие железистых соединений в виде гетита (гидроксид железа). Судя по высоте пиков, наиболее совершенными являются кварцевые частицы. Особенность рентгенофазового анализа являются то, что в дифрактограмме пики многих минералов совпадают, что отмечено в работе [14]. Присутствие монтмориллонита в составе усть-элегестинских и каа-хемских аргиллитах подтверждается еще значительной потерей массы проб после предварительного удаления углистых частиц. Как известно, минералы монтмориллонитовой группы (смектит) содержат больше химически связанной воды (до 11%), чем минералы гидрослюдистой основы (до 6%).

Результаты термического анализа, выполненного с помощью дифференциально – сканирующей колориметрии, свидетельствуют о наличии монтмориллонита в минеральном составе усть-элегестинских аргиллитов. При нагревании указанных аргиллитов наблюдается эндоэффект при температуре 80,3°C, связанной с выделением адсорбционной влаги (рис 1.12). На кривой нагрева после 436,0°C начинается дегидратация глинистых минералов с максимальным эффектом при 629°C. Эндотермический эффект при 791,3°C связан с диссоциацией карбонатов.

Следует отметить, что по характеру кривой ДСК, границы эндоэффектов смещены, что свидетельствует о недостаточном совершенстве минералов монтмориллонита. По мнению Осипова В.И. [13], в монтмориллонитовых минералах часто наблюдается замещение ионов в кристаллической решётке из-за несовершенства структурных единиц.

Изучение микроструктуры камневидных твердых аргиллитов показало, что они представлены микрокристаллами

различных минералов. Из-за больших давлений сверху, частицы имеют вид тонких изометричных или вытянутых пластинок (рис 1.13). При этом размер частиц изменяется от 0,01 до 5 микронов. Структура каа-хемских и усть-элегестинских аргиллитов примерно одинаковая, а чаданские породы отличаются малыми размерами частиц. В аргиллитах выявлено слипание тонких пластинчатых частиц в крупные изометричные микроагрегаты. Между частицами наблюдаются щелевые и сообщающиеся поры. Поры возникают внутри микроагрегатов в результате неплотного взаимного прилегания минеральных частиц. Формы этих пор определяется морфологией взаимодействующих частиц и способом контактирования.

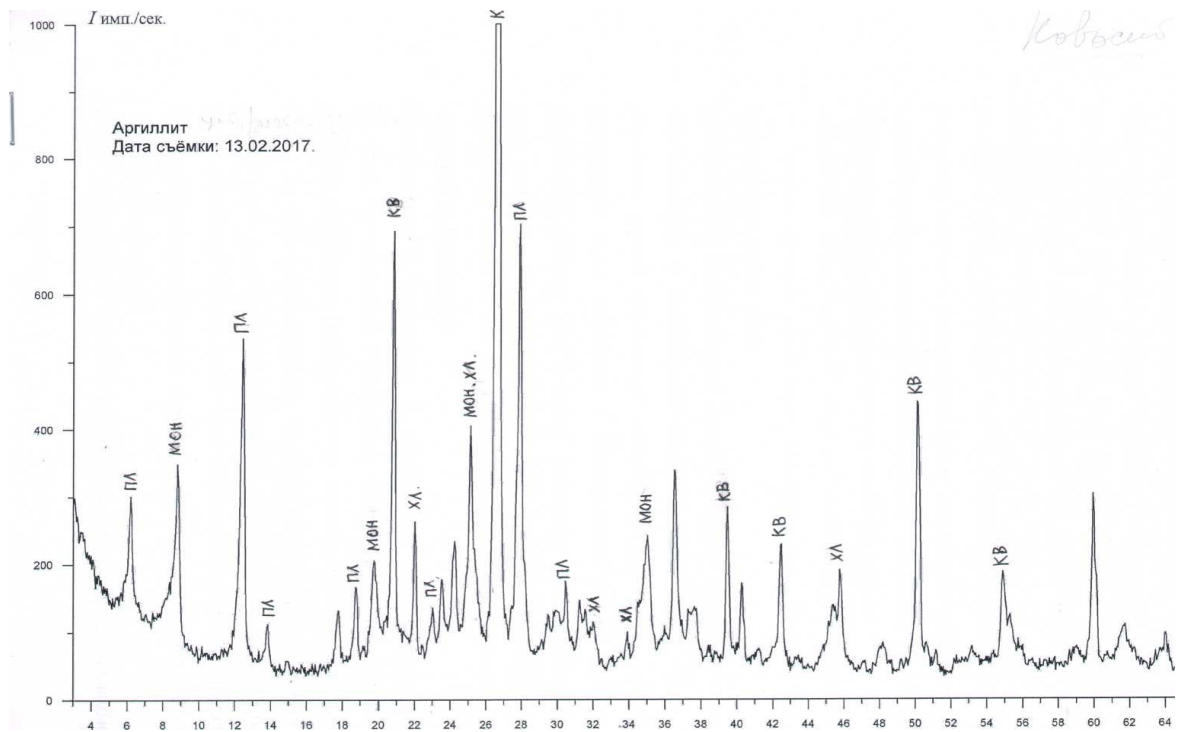


Рис 1.11. Дифрактограмма усть-элегестинских аргиллитов

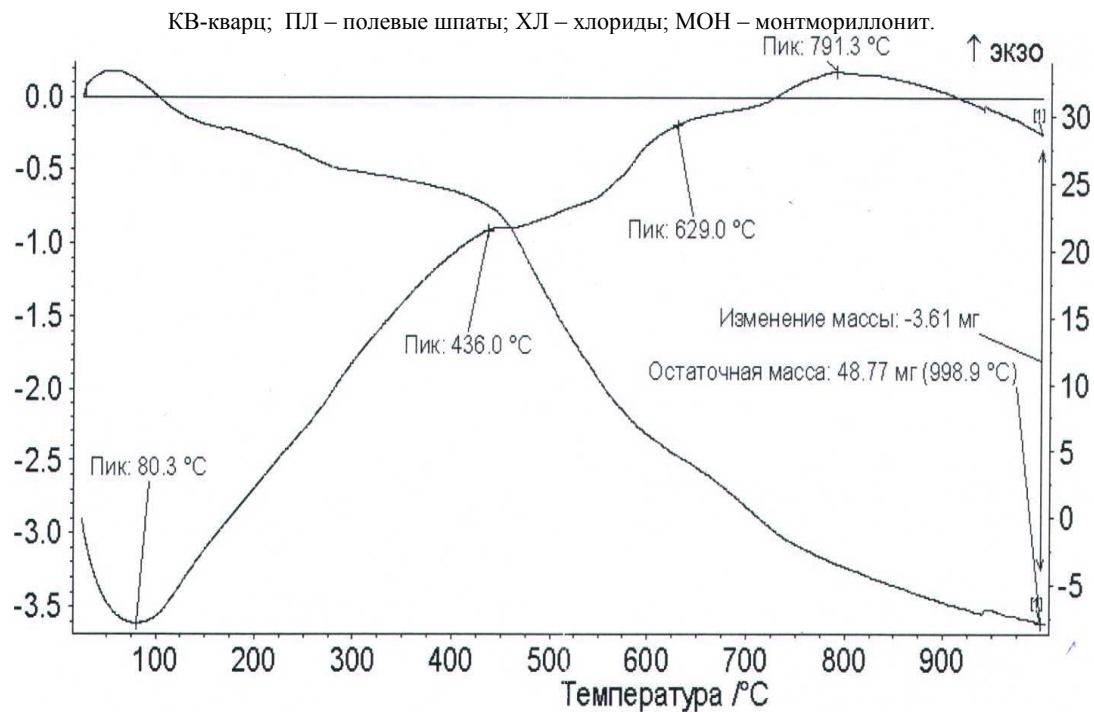


Рис 1.12. Термограмма усть-элегестинских аргиллитов.
 Таким образом, несмотря на плотную структуру на макроуровне, микроструктура аргиллитов отличается.

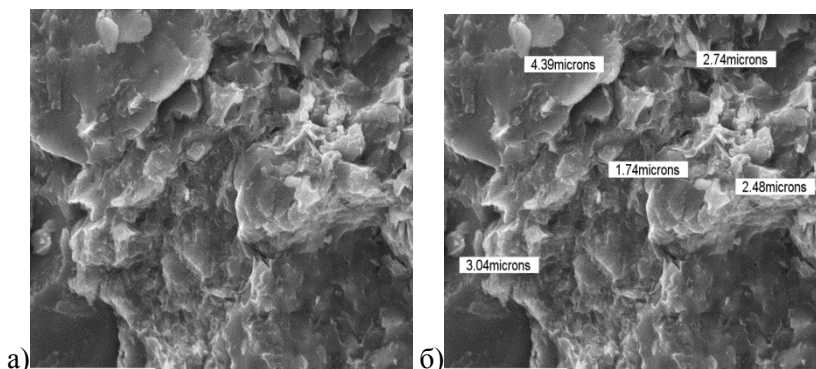


Рис 1.13. Микроструктура аргиллитов (увеличение 2500 раз)
 а) усть-элегестинские б) чаданские

1.3.4 Технологические свойства аргиллитов

Аргиллиты являются твердыми каменистыми породами, формирование которых происходило на глубине более 100м, что соответствует раннему этапу катагенетических преобразований, при воздействии высокого геостатического давления (более 10 МПа) и повышенных температур. При этом, между частицами формируются переходные контакты ионно-электростатической природы, а фазовые контакты цементационного, более прочного типа в них окончательно еще не сформировались [15].

Камневидные твердые породы при использовании при производстве различных изделий подвергают к дроблению и измельчению, в зависимости от особенностей технологии.

Практика показывает, что твердо аргиллитовые породы из-за наличия глинистых минералов применяются для производства керамических изделий плотного и пористого черепка. При достаточно высокой прочности исходной породы, они могут быть применены как заполнители для бетона и для дорожного строительства в качестве засыпки.

Поэтому, важно изучить технологические свойства переработанных аргиллитов, чтобы определить конкретные направления использования данного сырья.

Технологические свойства аргиллитов обусловлены их генезисом, химико-минералогическим составом, структурными

особенностями и степенью дисперсности. К технологическим свойствам относятся размалываемость, формуемость, изменения при сушке (сушильность) и спекаемость.

Размалываемость. Под этим свойством аргиллитов понимают их способность превращаться в мелкие частицы при механической обработке. В различных производствах сырье подвергается грубому и тонкому измельчению. При грубом измельчении применяют дробилки и получают более крупные частицы. При тонком помоле размер частиц менее 0,1 мм и этого используют шаровые мельницы, истиратели, планетарные и вибрационные мельницы.

Размалываемость горных пород зависит от прочности и твердости, а также химической связи между частицами материала.

Для выявления размалываемости местных аргиллитов, они подвергнуты дроблению с помощью щековой дробилки, где зазор щели между рабочими органами был 0,5 мм. Дробленные пробы просеяны через набор сит с размерами ячейки 0,14; 0,31; 0,63; 1,25; и 2,5 мм.

В таблице 1.11 приведены результаты ситового анализа измельченных аргиллитовых вскрышных пород.

Таблица 1.11. Результаты ситового анализа.

Месторождение	Остатки на ситах, % с размерами ячеек, мм					
	2,5	0,125	0,63	0,31	0,14	менее 0,14
Каа-Хемское	2,6	10,1	24,1	22,7	18,5	22,6
Усть-Элегестинское	2,1	6,3	18,2	21,6	25,4	20,4
Чаданское	3,8	11,6	25,1	19,4	20,8	19,3

Анализ полученных результатов показывает, что при дроблении местных аргиллитовых вскрышных пород, большей размалываемостью отличается порода Усть-Элегестинского месторождения, так как сумма мелких частиц размерами менее

0,63 мм достигает 67,4%. У аргиллитов Каа-Хемского и Чаданского месторождений соответственно 63,8 и 59,5%.

Полученные данные хорошо согласуются с характеристиками физико-механических свойств аргиллитов. Как ранее выявлено, максимальную прочностью обладали аргиллиты Чаданского угольного разреза, имеющих минимальную величину частиц с размерами менее 0,63 мм.

Выявлено, что несмотря на дробление в установке с минимальным зазором 0,5 мм, доля частиц размерами более 0,63 мм составляет 33,6 – 40,5%, что считается средней величиной при измельчении горных пород.

По сравнению с чистыми глинистыми породами, размалываемость уплотненных аргиллитов гораздо меньше, но значительно больше, чем у известняков и гранитов.

Формовочная влажность и пластичность. При получении различных изделий на основе измельченных материалов важной характеристикой является формуемость массы, которая зависит от способности смеси легко формироваться при смешивании с водой.

В связи с наличием глинистых минералов, последние при смешивании с водой на поверхности образуют гидратную пленку, что придает массе пластичное состояние и сохраняет придаваемую форму. Изделия лучше формируются при пластическом способе, особенно керамические изделия.

При добавлении и перемешивании с водой, сухой порошок измельченных аргиллитов превращается во влажную массу с определенной формовочной влажностью. Именно, формовочная влажность массы при наличии определенного количества глинистых частиц, определяет пластичное состояние массы. Глинистые минералы и вода представляют собой дисперсную гидрофильную систему, способную изменять свои свойства в зависимости от количества добавленной воды или формовочной влажности.

Адсорбированная водная оболочка вокруг минеральных глинистых частиц меняет свойства их поверхности.

При избыточном увлажнении вода заполняет макро - и микрокапилляры, обеспечивая проявление глинистыми минералами таких свойств, как пластичность и вязкость.

Каждой массе измельченных глинистых пород, соответствует оптимальная формовочная влажность, при которой она обладает наибольшим сцеплением, характеризуемым предельным напряжением сдвигу. При этой влажности наиболее полно развиваются гидратные оболочки и адсорбированные пленки воды на глинистых частицах.

Измельченные аргиллитовые породы требуют определенного количества воды для получения пластичной массы, пригодной к формованию изделий без дефектов и разрывов.

Для этого, к пробе глинистых пород добавляют определенное количество воды, перемешивая, получают массу с конкретной пластичностью или способностью формоваться в лабораторном прессе, где из мундштука прессы выдавливается глиняный брус с острыми гранями. Если масса с достаточной пластичностью, то грани бруса формуются без разрыва и трещин.

При недостаточном количестве глинистых минералов или упруго-вязкой связки из глинистых частиц и воды, формируется глиняный брус с разрывами граней с образованием поперечных трещин. Это свидетельствует об отсутствии упругой связки между твердыми песчаными частицами массы [16].

Исследования показали, что массы с числом пластичности более 7, в зависимости от структурно-механических свойств могут формоваться без разрыва сплошности. В таблице 1.12 приведены формовочная влажность, число пластичности и качество формованных изделий на основе измельченных аргиллитовых вскришных пород.

Таблица 1.12. Формовочная влажность и пластичность масс.

Месторождение	Размер частиц менее, мм	Формовочная влажность, %	Число пластичности	Качество формования
	0,63	17	4,5	разрыв

Каа-Хемское	0,31 0,14	18 19	6 8	граней мелкие трещины нормальное
Усть- Элегесткое	0,63 0,31 0,14	18 19 21	5,5 7 9	разрыв граней мелкие трещины нормальное
Чаданское	0,63 0,31 0,14	18 19 21	6,0 8,0 10,0	трещины нормальное нормальное

Выявлено, что из числа рассмотренных аргиллитов, при одинаковой дисперсности более пластичными являются глиносодержащее вскрышные породы Чаданского угольного разреза.

Установлено, что при одинаковых размерах частиц (менее 0,63 мм), увлажнённая масса на основе чаданских аргиллитов более пластична (число пластичности 6). Как видно из таблицы 1.12, в случае размера частиц более 0,63 мм, при формировании изделий из числа всех рассмотренных аргиллитов, наблюдается образование трещин и разрывов граней изделий, что связано с недостаточным количеством упруго-вязкой глиняной связи.

При уменьшении размеров менее 0,31 мм, возможно формирование изделий без дефектов только из Чаданских аргиллитов. Это свидетельствует о повышенном содержании глинистых минералов в Чаданских аргиллитах.

Установлено, чтобы формировать изделия без дефектов и повреждений пластическим способом на основе местных аргиллитовых вскрышных пород, необходимо их измельчать до размеров менее 0,14 мм.

Формовочная влажность масс в зависимости от размера частиц колеблется в пределах 17-21 %, что связано с дисперсностью масс. Неодинаковая формовочная влажность сырья является результатом разной проницаемости воды в минералы и гетерогенного распределения её в массе [17].

Аргиллиты впитывают воду медленнее, чем рыхлая глинистая порода, что связано с уплотнением минералов в горном массиве над угольными пластами.

Молекулы воды, адсорбируясь на поверхности глинистых частиц, гидратируют их, внедряясь в кристаллическую решетку. Проникая в поры, вода образует гидратные оболочки, из-за чего расклинивающее действие воды проявляется в большей степени. Это ускоряет процесс увлажнения глинистых масс. Повышение увлажнения и дисперсности сопровождается увеличением количества контактов частиц, разделенных водными пленками, и количеством воды в системе. Скольжение частиц относительно друг друга облегчается и пластичность массы повышается. В результате повышается формуемость керамических масс.

Усадка при сушке. При сушке изделий, содержащих глинистые минералы из них удаляется часть находящейся влаги, и процесс удаление влаги сопровождается уменьшением объема изделий (воздушная усадка).

В процессе сушки происходят физико-химические изменения, во многом определяющие качество получаемых изделий. Влагу в керамических изделиях делят на свободную и связанную.

Скорость и характер перемещения влаги внутри материала при сушке зависят от вида связи влаги с материалом. Перемещение воды в процессе сушки происходит как в жидком состоянии, так и в виде пара. Обычно на всем протяжении сушки.

Сырцы из керамических масс по своей структуре и свойствам относятся к капиллярно-пористым коллоидным телам и удаление влаги из них следует рассматривать с точки зрения форм связи влаги с дисперсной средой. При сушке удаляется вода, механически связанная в микро- и макрокапиллярах (за счет капиллярного давления) и на поверхности частиц (за счет поверхностного натяжения).

Важнейшими факторами, характеризующими процесс сушки изделий являются: изменение температуры полуфабриката и его влагосодержания, изменение скорости

сушки, появление усадки и усадочных напряжений, продолжительность сушки.

В таблице 1.13 приведена усадка и прочность сырца на основе аргиллитовых вскрышных пород.

Таблица 1.13. Усадка и прочность сырца после сушки.

Месторождения	Размер частиц менее, мм	Воздушная усадка, %	Предел прочности при сжатии сырца, МПа
Каа-Хемское	0,63	1,4	1,4
	0,31	2,5	2,1
	0,14	3,2	3,0
Усть-Элегестское	0,63	1,3	1,1
	0,31	2,1	1,8
	0,14	3,1	2,6
Чаданское	0,63	1,5	1,6
	0,31	2,8	2,4
	0,14	3,8	3,2

Анализ полученных результатов показывает, чем меньше размер частиц массы, тем больше величина воздушной усадки.

Выявлено, что при одинаковых размерах частиц (менее 0,63 мм), образцы из чаданских аргиллитов имеют чуть большую усадку, чем остальные образцы из каа-хемского и усть-элегестского аргиллитов.

При уменьшении размеров частиц, менее 0,31 и 0,14 мм та же закономерность сохраняется, и изделия из Чаданских аргиллитов имеют большую усадку, чем другие образцы. Это связано с тем, что в Чаданских аргиллитах, при равных условиях размера частиц, присутствует больше глинистых частиц, что вызывает значительное сближение частиц. Соответственно, наблюдается большое уменьшение объема изделий.

При сушке изделий, по мере уменьшения доли воды, заполняющей макрокапилляры и образующей вогнутые мениски, поверхностное натяжение оставшейся в капиллярах воды увеличивается, что приводит к сближению частиц, обуславливающих усадку сырца. Влага в основном удаляется из упруго-вязкой глинистой связки. При удалении влаги глинистые частицы высыхают, уменьшаются в объеме и за счет сил

поверхностного натяжения располагаются и прилипают к поверхности твердых зерен.

По сравнению с частицами глин, величина воздушной усадки сырцов на основе аргиллитовых вскрышных пород, гораздо меньше, так как воздушная усадка изделий на основе сукпакской и шуйской глин Тувы достигает до 6-8 % [16].

Необходимо отметить обстоятельство, что в связи с уплотнением глинистых минералов в процессе метаморфизма над угольными пластами, сила связи между глинистыми частицами значительно больше, и сами частицы находятся в стесненных плотных условиях, что влияет на увлажнение и размокание глинистых минералов.

Следует отметить, что снятие нагрузки от выше лежащих горных пород, что происходит при разработке вскрышных пород, приводит к упругому разуплотнению аргиллитов и повышению их пористости. Этот процесс наиболее выражен у сильно метифицированных глин, обладающих жесткими структурными связями кристаллизационной и цементационной природы. [13].

Связующая способность. При сушке сырца наряду с усадкой, проявляется связующая способность массы, которая характеризуется прочностью изделий. Исследования показали, что связующая способность масс, содержащих глинистые минералы, зависит от доли последних [13].

Связующая способность глиносодержащих масс во многом связано с силами химической природы основных компонентов, кристаллизационным срастанием и цементацией, а также структурными связями.

Наличие структурных связей обуславливает дисперсные образования, состоящие из отдельных структурных элементов, в связанные системы с пространственной структурой и специфическими свойствами. Это происходит, когда силы сцепления между частицами начинают противостоять их тепловому движению и действию гравитационных сил при сушке.

Но прочность между основными компонентами глиносодержащего сырца оказывают влияние силы физико-

химической природы, как следствие различных поверхностных явлений, возникающих на границе минерал-воздух и минерал-жидкость. К ним относятся образование поверхностной энергии, электростатического слоя, пленки адсорбированной воды, капиллярных менисков, перезарядка глинистых частиц и др.

В прочности и в процессах коагуляции и седиментации глинистых частиц сырца молекулярные силы (вак-дерваальсовские) играют важную роль.

Кроме того, во влажных глинистых массах, капиллярные мениски стягивают частицы и повышают структурную прочность породы. Влияние капиллярных сил на прочность сырца существенное.

При сушке глинистых масс формирование кристаллизационных связей начинается с образования межатомных связей в точке сближения контактирующих тел. Этому способствует пластическое деформирование глиняной связки при контакте под влиянием внешних сил, происходит взаимное притирание, и срастание частиц, с образованием границы раздела в поликристаллическом теле.

На прочность сырца на основе глинистых минералов также влияет образование цементационных структурных связей. Цементация начинается с выделения в поровом пространстве сгущения гелей полуторных оксидов и образования сеток аморфизованного вещества, сцепляющего частицы. Со временем происходит переход гелей в более конденсированные формы с образованием в контактных зонах частиц новой кристаллической фазы, играющей роль цемента. Чаще всего такой фазой являются кремнеземистые соединения (халцедон, опал), наиболее распространенные цементы в глинах, аргиллитах и алевролитах. Кроме того, цементирующее вещество может быть представлено карбонатами, легкорастворимыми солями, органо-минеральными комплексами.

Конкретно из числа исследованных аргиллитовых вскрышных пород, после измельчения и смешивания с водой, а также при последующей сушке, наибольшую прочность приобретают образцы на основе чаданской породы. Выявлено,

что изделия на основе чаданских аргиллитов из массы размерами частиц менее 0,14 мм, имеют прочность при сжатии 3,2 МПа. Сырцы на основе кызылских и усть-элегестских аргиллитов, при одинаковом размере частиц, показали меньшую прочность. Это свидетельствует о том, что между компонентами массы на основе чаданских аргиллитов действуют значительные капиллярные силы, и образуется природное связующее вещество в виде кремнеземистых гелей, которые в контактных зонах между частицами формируют новые кристаллические фазы.

Спекаемость. Для глиносодержащих пород важным технологическим свойством является спекаемость, так как для того, чтобы изделия стали прочными с меньшим водопоглощением и морозостойкими, их подвергают термической обработке.

При спекании легкоплавкие компоненты массы расплавляются или образуют жидкие расплавы, которые при охлаждении цементируются до более твердых тугоплавких компонентов. Спекаемость характеризуется изменением структуры (конденсационная структура переходит в кристаллическую), с уплотнением и уменьшением размеров.

Спекаемость керамических масс больше всего зависит химического состава сырья. Глинистые породы с высоким содержанием глинистых частиц и щелочных оксидов (K_2O и Na_2O) хорошо спекаются и полученные изделия отличаются высокой прочностью.

Спекаемость тувинских аргиллитов изучена с помощью дилатометрического метода, где изучается изменение линейных размеров образцов в зависимости от температуры обжига. Для этого изготовлены образцы из аргиллитовых масс пластическим способом, имеющие диаметр 5 мм, длину 50 мм. Образцы после сушки обжигают в кварцевой трубке, где имеется термopара для фиксации температуры обжига. Изменение размеров образца при обжиге фиксируется индикатором часового типа, с ценой деления 0,01 мм, который имеет прямой контакт с концом образца.

На рис.1.14. приведены дилатометрические кривые образцов из каа-хемских, усть-элегестских и чаданских аргиллитов при обжиге.

Анализ полученных кривых показывает, что изменение размеров с их удлинением образцов, при обжиге начинается после 240°C . Максимальная величина удлинения образцов наблюдается при 600°C , что связано с переходом кварцевых частиц в массу из β в α - формы. В каа-хемских аргиллитах больше свободных кварцевых и песчаных частиц, и величина удлинения образцов достигает до 0,8 мм.

После 600°C начинается уменьшение размеров образцов из-за уплотнения и окончания процессов дегидратации глинистых минералов, что сопровождается уменьшением размера образцов. В пределах 880 и 900°C образцы достигают первоначального размера (50 мм). Дальше происходит усадка изделий с уменьшением размеров, что является необратимым процессом.

Усадка изделий после 900°C связана с различными термическими процессами. Наиболее важными являются разложение обезвоженных глинистых минералов после удаления химически связанной воды (дегидратация) на отдельные оксиды и последующая их аморфизация (особенно SiO_2). Параллельно в это время продолжается диссоциация карбонатов с образованием CaO и выделением CO_2 . На данном этапе, в пределах 700 - 1000°C ; протекают реакции с участием железистых соединений и различных газообразных веществ (CO , H_2 и CO_2) с образованием вюститита (FeO), наиболее реакционно активного соединения.

Самый важный процесс при спекании керамических масс-это образование жидкого расплава, подобно стеклофазе из аморфного кремнезема и оксидов натрия и калия (щелочи). Чем больше стеклофазы, тем интенсивнее протекает спекание массы.

Как видно из рис.1.14, после 1000°C наблюдается резкое увеличение усадки образцов, что свидетельствует об интенсивном спекании керамических масс на основе тувинских аргиллитов.

Выявлено, что из числа исследованных аргиллитов хорошо спекается при обжиге масса из чаданских аргиллитов, где усадка образцов при 1100°C достигает до 3,8 мм. Менее спекается масса на основе каа-хемских аргиллитов (усадка 1,7 мм).

Экспериментально установлено, что после 1050°C наблюдается резкое и бурное образование жидкого расплава, что зафиксировано dilatометрическим методом и физико-механическими характеристиками обожженных изделий. К примеру, образцы из чаданских аргиллитов после обжига при 1050°C имели водопоглощение 12,1 % и прочность при сжатии 34,7 МПа, а после обжига при 1100°C , указанные свойства изменились до 4,3 % и 58,6 МПа, что свидетельствует о резком и интенсивном спекании массы после 1050°C .

Термическая обработка изделий на основе измельченных местных аргиллитовых пород показала, что спекание масс характерно со спеканием материалов из чистых рыхлых глинистых пород и отличается только температурным интервалом процессов, протекающих при обжиге, что зависит от химико-минералогического состава сырья.

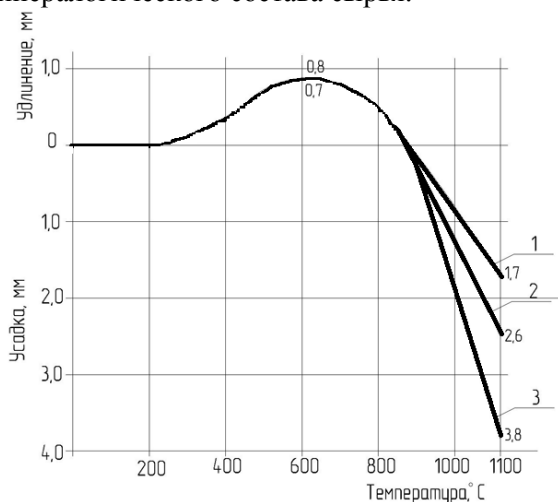


Рис.1.14. Дилатометрические кривые образцов из кызылских (1), усть-елегестских (2) и чаданских аргиллитов (3)

1.4. Глиежи

Глиежами называют обожженные в результате подземного пожара в пластах каменного угля породы, содержащие глинистые минералы или по-другому, горелые породы глинистого состава.

В Республике Тыва в отвалах Чаданского угольного разреза встречаются красно-коричневые, красные горелые породы. Объемы глиежей (горелые породы) в отвалах превышают более 5 млн.т.

На рис.1.15. приведены пробы горелых пород Чаданского угольного разреза. Изучение окраски пород показало, что небольшой кусок породы имеет несколько оттенков, начиная от серого, заканчивая красным, что свидетельствует о разнообразии характера газовой среды при подземной термической обработке породы. В серой части пород, вероятнее всего, протекал восстановительный обжиг с преобладанием водорода и оксида углерода. В результате на поверхностных слоях пород сохранился вьюстит (FeO), который при снижении концентрации кислорода, остается стабильным соединением. В красно-коричневых слоях породы железистые соединения окисляются до Fe_2O_3 и камни имеют красноватую окраску.

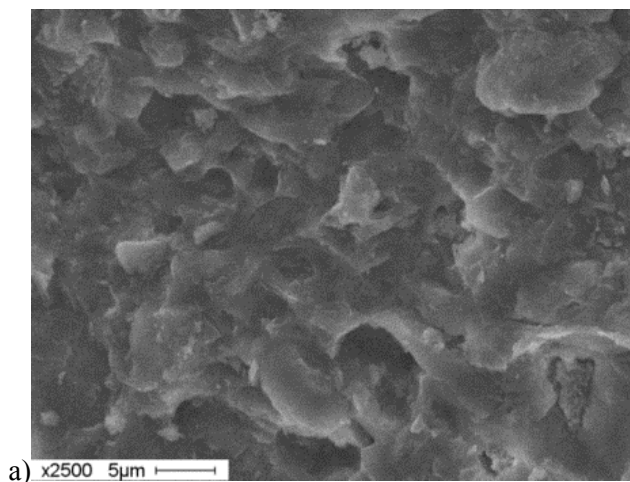


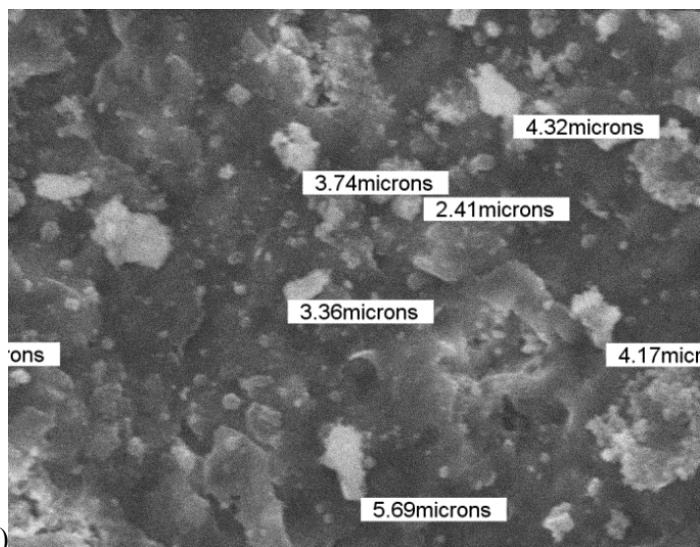
Рис.1.15. Образцы горелых пород Чаданского угольного разреза

Красный цвет горелых пород свидетельствует о высокой температуре обжига (свыше 1000°C), о чем еще свидетельствуют низкая потеря массы пород при прокаливании (не более 0,8 %) и низкое водопоглощение пород (3,2-3,7 %).

Структура горелой породы плотная. Мелкие зерна различных минералов сильно уплотнены, и между частицами наблюдается сплошной контакт без пор и разрывов. Данные горелые породы взяты из глубины от 40 до 100 м (высота карьера Чаданского угольного разреза). Высокое давление вышележащих горных пород (в пределах $1200\text{--}1400\text{ кг/см}^2$) участвует о формировании плотной структуры глиежей.

На рис.1.16 представлена структура горелых пород Чаданского угольного разреза. На позиции - а - приведена структура глиежей серой окраски, которая отличается наличием незначительных пор. А на позиции – б - показана структура красно-коричневой горелой породы, структура которой характерна для обожженного черепка, где на фоне остатков обезвоженных и разлагавших глинистых частиц присутствуют более тугоплавкие зерна кварца и полевых шпатов. Поверхность и углы зерен ортоклаза частично оплавлены. Выявлено, что размеры тугоплавких зерен от 2 до 6 мкм.





б)
Рис.1.16. Структура глин серой (а) и красно-коричневой (б) окраски (увеличение 2500 раз)

Изучение физико-механических свойств горелых пород показало, что их средняя плотность (объемная масса) в массиве равна $2,32 \text{ г/см}^3$. Объемная насыпная масса щебенистой фракции $1520\text{-}1540 \text{ кг/м}^3$, а песчаной фракции $1610\text{-}1630 \text{ кг/м}^3$. Пористость кусков горелых пород в пределах $3,7\text{-}4,1 \%$.

Механическая прочность горелых пород в зависимости от плотности колеблется от $57,4$ – до $62,5 \text{ МПа}$.

Химический состав. В таблице 1.14 приведен химический состав горелых пород, где содержание оксида кремния достигает до 73% , что свидетельствует о высокой доли кремнеземистого элемента в исходной породе. По сравнению с другими вскрышными пород-песчаниками и аргиллитами, содержание оксида кремния достаточно высокое. Повышенная доля SiO_2 влияет на увеличение огнеупорности сырья. Следует отметить, что SiO_2 присутствует в составе кварца, полевых шпатов и шпинелей в зависимости от агрегатного состояния.

Таблица 1.14. Химический состав глиежей

Содержание оксидов, масс %									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Mg O	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	п.п.п
73,6 7	10,55	0,87	8,91	1,8 4	1,21	2,0 9	0,78	0,1 7	0,89

Содержание оксида алюминия менее 13 %, сырье следует отнести к числу кислых пород. В песчаниках и аргилитах глинозем присутствует в количестве более 13 %. Несмотря на пониженную концентрацию, оксид алюминия в глиежах влияет на их огнеупорность.

Доля красящих оксидов железа и титана в сумме более 9 %, что достаточно высокая величина. Поэтому, основная часть горелых пород имеет красную и красно-коричневую окраску, характерную для обожженных изделий. Оксид железа входит в состав не только чистых оксидов данного элемента, но и в состав других соединений типа сидерита, шпинелей остатков глинистых минералов, а также может внедряться в структуру железистой стеклофазы.

Концентрация щелочеземельных оксидов (CaO и MgO) в горелой породе в пределах 3 %, что считается средней величиной. Указанные элементы присутствуют в карбонатах, полевых шпатах и шпинелях. Учитывая большую степень обжига, они могут образовывать низкоосновные силикаты кальция.

Щелочные оксиды (K₂O и Na₂O) зафиксированы в количестве 3 %, что для алюмосиликатного сырья является средней величиной. Данные элементы входят в состав полевых шпатов и могут быть составляющими легкоплавких стекловидных фаз. Сернистое соединение (SO₃) незначительное, всего 0,17 %. Низкая потеря массы породы при термической обработке (0,89-1,02 %) свидетельствует об интенсивном протекании реакций в выделении газообразных веществ.

Минеральный состав. Исследование минерального состава выполнено рентгенофазовым анализом в центре коллективного пользования Томского государственного

университета. Изучен фазовый состав красно-коричневых глиежей.

Как видно на дифрактограмме чаданской горелой породы (рис.1.17), основными порообразующими минералами являются кварц, ортоклаз, гематит и слюда. При этом на дифрактограмме пики кварца очень длинные и чаще повторяются, что свидетельствует о совершенстве кристаллов кварца. С меньшей интенсивностью пиков характеризуются ортоклаз, гематит и слюды. Следует отметить, что недостаточная высота пиков отдельных минералов на дифрактограмме связана не только с несовершенной структурой кристаллов, но и с концентрацией, указанных фаз в исходной породе.

Специальной приставкой к электронному микроскопу определено примерное содержание минералов в горелой породе. Выявлено, что содержание кварца 41 %, ортоклаза и альбита (полевые шпаты) – 34 %, гематит в пределах 10 %, кальцит примерно 8-9 %. Необходимо отметить, что в дифрактограмме в связи с наложением пиков, отдельные минералы не зафиксированы. Кроме того, стекловидная фаза, которая присутствует в обожженных материалах в дифрактограмме не зафиксировано. Её наличие определяется электронной микроскопией, что зафиксировано на рис.1.16.

Результаты термического анализа, полученные с помощью дифференциально-сканирующей колориметрии показали, что в ходе нагревания глиежей не зафиксированы теплопоглощающие и тепловыделяющие процессы, о чем свидетельствует плавный возрастающий характер кривой, за исключением выделения влаги до 100°C (рис.1.18).

Дробимость и размалываемость. Твердые каменистые породы используются после дробления и измельчения в зависимости от технологии производства конкретной продукции.

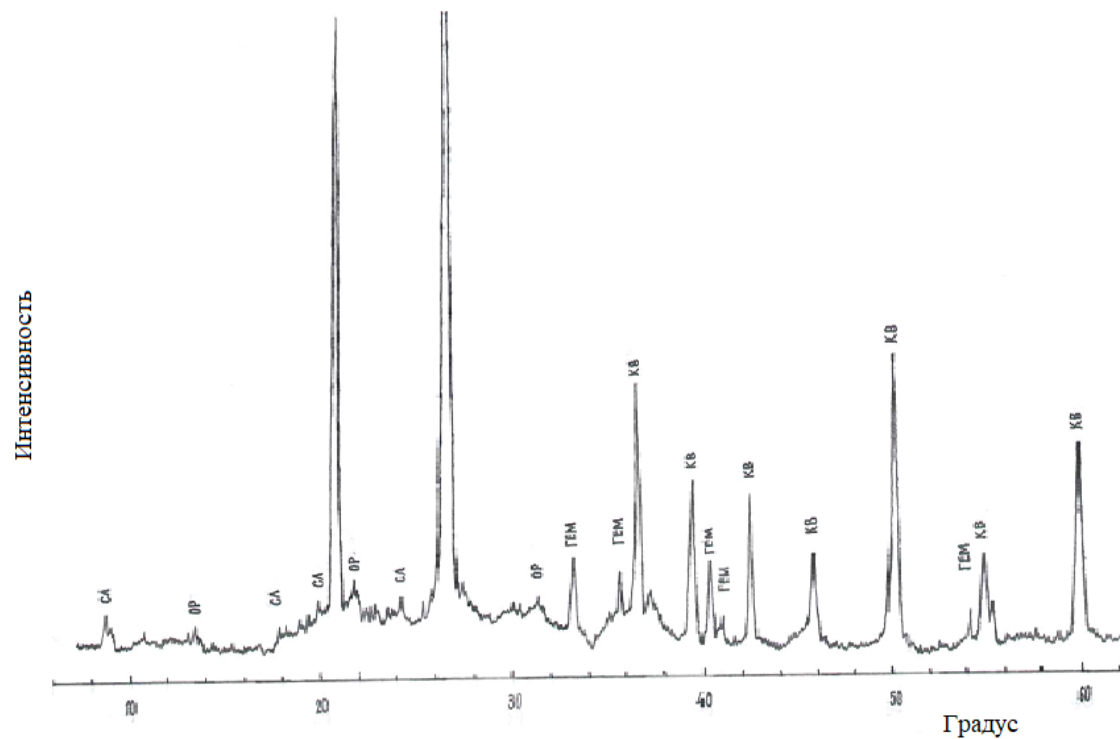


Рис.1.17. Дифрактограмма чаданских глиежей: кв-кварц; ор-ортоглаз; гем-гематит; сл-слюда

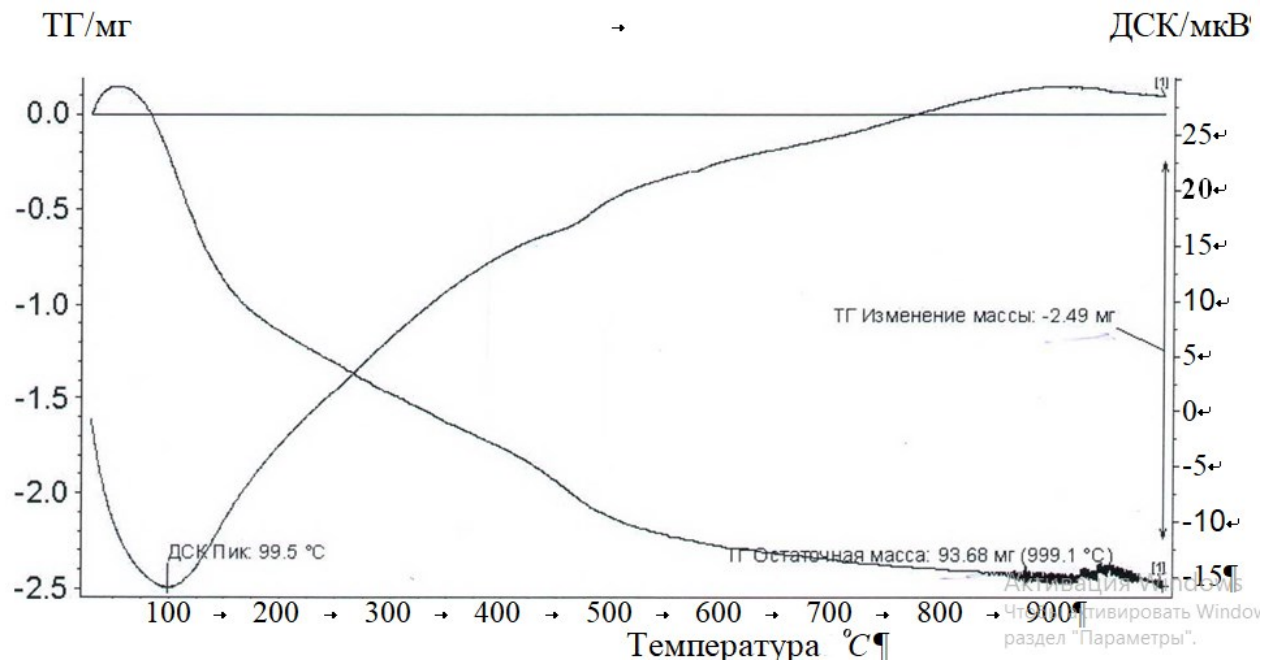


Рис.1.18. Термическая кривая горелой породы (ДСК)

Глиежи чаще всего применяют в качестве заполнителя в бетонах и как отошщающая добавка для керамики.

При дроблении твердых горных пород применяют щековые, конусные, барабанные и молотковые дробилки, принцип действия которых основывается на ударе. Поэтому разрушение пород в основном зависит, от способности частиц выдерживать динамические силы. Разрушение пород наступает, когда напряжение от удара превышает силы связи между частицами породы.

Дробимость горелых пород Чаданского участка изучена путем механической обработки валунов (размеры от 10 до 50 см) с помощью молотковой дробилки и последующим просеиванием полученного материала через сита с размерами частиц 40,20,10 и 5 мм. Практически, после дробления получается щебенистая фракция. Остатки дробленного материала на ситах следующие: на сите с размерами 40 мм – 12,4 %; 20 мм – 26,3 %; 10 мм – 24,5 %; 5 мм – 18,7 %, и прошло через сито с размерами ячейки 5 мм – 8,1 мм.

Выявлено, что при дроблении глиежей, больше всего получается фракция размерами частиц 20-40 мм, ее доля 36,3 %. Установлено, что содержание частиц с размерами от 5 до 20 мм составляет 79,4 %, что является больше половины. Фракции 5-10, 10-20 и 20-40 мм являются самыми ходовыми при изготовлении бетонов и для дорожного строительства. После дробления 8,1 % пробы переходят в разряд песчаных частиц.

В таблице 1.15. представлен зерновой состав песчаной фракции измельченной пробы горелой породы.

Таблица 1.15. Зерновой состав

Остатки на ситах с размерами ячейки (мм), в %					Прошло через сито 0,14
2,5	1,25	0,63	0,31	0,14	
6,3	21,4	34,6	21,7	14,8	1,2

Выявлено, что в отсеве горелой породы после дробления преобладают частицы с размерами 0,31-1,25 мм, доля которых достигает до 56,3 %. Содержание крупных частиц размерами более 2,5 мм равно 6,3 %, а пылеватых частиц (менее 0,14 мм) – 1,2 %.

По модулю крупности, отсев горелой породы относится к средней группе, так как $M_{кр}$ равна 2,04. По дробимости чаданские глиежи относятся к горным породам средней прочности.

Исследование размалываемости горелой породы проведено путем измельчения отсева материала в вибрационной мельнице с последующим просеиванием через набор сит с размерами ячеек 0,040; 0,050; 0,063; 0,080; 0,100 мм.

В таблице 1.16 приведен гранулометрический состав диспергированной пробы глиежей.

Таблица 1.16. Гранулометрический состав.

Остатки на ситах с размерами ячейки (мм), в %					Прошло через сито 0,040
0,100	0,080	0,063	0,050	0,040	
2,3	11,2	22,5	51,3	10,4	2,4

Следует отметить, что измельчение проведено в вибрационной мельнице непрерывного действия, где загрузка пробы идет сверху и через 5 секунд диспергированный материал сыпится с другой стороны. Вибрационная мельница относится к измельчающим установкам быстрого действия.

Выявлено, что большая часть измельченной пробы имеет размеры 0,050 мм (в сумме более 80 %). В диспергированной пробе преобладают частицы с размерами 0,050 – 0,080 мм, где их доля достигает до 73,8 %. Содержание ультрадисперсных частиц (менее 0,050 мм) составляет чуть более 12,8%. Если рассмотреть общую поверхность полученных диспергированных частиц, то

удельная поверхность пробы превышает 10 000 см²/г., что характерно для пород средней дробимости и размалываемости. Способность горелой породы к дроблению и размалываемости следует считать средней. Твердость глиежей значительно уступает более твердым породам, таким, как гранит, сиенит, диорит и базальт.

Из числа вскрышных пород угледобычи, для дробления и измельчения горелой породы потребуется значительно больше энергетических затрат.

Полученные данные свидетельствует о том, что характеристики чаданской горелой породы отличаются от известных горелых пород Сибирского региона [19].

2. ПОПУТНЫЕ ПРОДУКТЫ СЖИГАНИЯ КАМЕННОГО УГЛЯ.

Каменный уголь сжигают как в виде кусков, так в виде измельченных мелких частиц. После сжигания в виде кусков образуются шлаки, а после тонкитонки диспергированных частиц зола. Они являются продуктами высокотемпературной (до 1200-1500° С) обработки каменного угля. Зола и шлак содержит минеральные компоненты и частично несгоревшие части угля.

Минеральная часть каменного угля составляет до 20 % от массы твердого топлива и включает глинистые минералы, кварц, полевые шпаты, слюды, гидроксиды железа, карбонаты, сульфиды и другие соединения. В процессе сжигания компоненты минеральной части каменного угля, взаимодействуют друг с другом и образуют различные соединения, которые обуславливают образование зол и шлаков переменного химического и минерального состава в зависимости от температуры сжигания топлива и состава его минеральной части.

Органическая часть каменного угля в процессе сжигания теряет летучие компоненты и переходит в полукокс (не спекшиеся частицы) и кокс (спекшиеся частицы) с последующим окислением до CO и CO₂. Из-за неравномерности температуры в топочном пространстве полнота этих превращений существенно различаются и золы, шлаки могут содержать до 10 % невыгоревшие органические остатки с различными свойствами.

2.1. Зола Кызыльской ТЭЦ

В Кызыльской ТЭЦ каменный уголь в котлах сжигают после измельчения в виде пыли или мелких частиц. После сжигания каменного угля, твердые минеральные частицы (компоненты золы) уносятся дымовыми газами, которые проходят через специальные установки – циклоны, скрубберы и электрофилтры, где происходит улавливание твердых частиц золы. Частицы золы скапливаются на стенках циклонов и выпадают в бункеры. В скрубберах твердые частицы

скапливаются на стенках, которые омываются водой и частицы золы стекают вместе с водой в систему гидроудаления (отсюда другое название зола-унос). В Кызыльской ТЭЦ удаление золы вместе с водой, что называется гидроудаление.

Дымовые газы еще проходят через электрофилтры, где частицы золы заряжаются и оседают на электродах, которые стряхиваются и частицы золы выпадают в бункер. Из бункера зола удаляется гидравлическим способом (с водой).

Затем смесь воды и золы (пульпа) удаляют и транспортируют по трубам на золоотвалы.

Золоотвалы Кызыльской ТЭЦ находятся рядом на расстоянии 300 м. Выбрасываемая из трубопровода зольная пульпа распределяется по площади отвала неравномерно: более крупные частицы оседают ближе к месту выброса, а более мелкие уносятся дальше. Получается зольная смесь с различным зрновым и химическим составом.

Физические свойства. К важнейшим физическим свойствам зол относятся насыпная плотность, истинная плотность и пористость.

Определение насыпной средней плотности и объемной массы проводилось после сушки проб золы из середины и краев отвала. Выявлено, что средняя насыпная масса золы, взятой на границе отвалов равна $620\text{--}640\text{ кг/м}^3$, а объемная масса золы из середины отвала равна $680\text{--}700\text{ кг/м}^3$, что связано с технологией удаления золы-уноса. Дело в том, что трубопровод доведен до середины отвала и там происходит выброс пульпы. Поэтому на середине отвала осаждаются более крупные твердые частицы. Соответственно средняя плотность золы из средней части отвала больше, чем в случае золы из краев отвала. Следует отметить, что средняя плотность золы еще отличаются по глубине отвала.

Выявлено, что средняя насыпная плотность золы на дне отвала на $30\text{--}50\text{ кг/м}^3$ больше, чем на поверхности. Это связано с тем, что крупные фракции золы транспортируются потоком пульпы вблизи дна, а наиболее мелкие частицы на поверхности осаждаемой раствора.

Особенности движения твердых компонентов золы в жидкой среде (пульпы) оказывают существенное влияние на процесс отложений при намыве и соответственно на величину средней насыпной плотности золы.

Поэтому, средняя насыпная плотность высушенной золы Кызылской ТЭЦ равна 650-660 кг/м³.

Определение истинной плотности высушенных проб золы Кызылской ТЭЦ показало, что величина данной характеристики зависит от места отбора пробы. Величина истинной плотности кызылской золы колеблется в пределах 2,37-2,44 г/м³. Следует отметить, что при определении плотности с помощью прибора Ле-Шателье, частицы сажи осаждаются на поверхности воды и неосаждаются в дно колбы, что связано с пористостью твердого углерода.

Пористость высушенной сухой средней пробы Кызылской ТЭЦ колеблется в пределах 68,4-72,6 %, что считается достаточно высокой величиной, по сравнению такой характеристики зол Красноярской, Томской, Новосибирской ТЭЦ [20].

Химический состав. Зола Кызылской ТЭЦ содержит минеральные и органические составляющие, которые представлены различными оксидами силикатной основы и углеводородных соединений. Минеральные составляющие золы в пределах 90-5 %. В таблице 2.1. приведен химический состав Кызылской ТЭЦ.

Таблица 2.1. Химический состав золы.

Пробы	Соединение оксидов, масс %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ca O	Mg O	K ₂ O	Na ₂ O	S O ₃	п.п.п .
№ 1	17,2 1	18,07	7,51	5,9 6	2,12	1,1 3	0,84	0,1 4	17,2 5
№ 2	49,0 2	17,61	6,15	6,3 2	2,46	1,4 1	0,73	0,2 7	16,8 4

Анализ химического состава золы показывает, что содержание основных оксидов характерно для зол каменного угля. Доля основного кремнеземистого оксида (SiO₂) чуть

меньше половины (47,21-49,02 %). Оксид кремнезема входит в состав песчаных частиц, и полевых шпатов. Содержание еще одного тугоплавного компонента – оксида алюминия более 13 %, что позволяет данное сырье отнести к неокислым породам. Местная зола отличается высоким содержанием оксида железа (более 5 %), который входит в состав разных минералов. Щелочеземельные оксиды CaO и MgO в сумме достигают чуть более 8 %, и золу следует отнести к малокальциевым.

Щелочные оксиды K_2O и Na_2O в золе присутствуют в количестве 1,97 – 2,04 %, что считается незначительным. Они входят в состав полевых шпатов, шпинелей и других силикатных минералов. Сернистые соединения в золе еще остались, но их доля маленькая.

Большая потеря золы при термической обработке (п.п.п.) свидетельствует о значительном количестве гидратной воды и наличии остатков углистых веществ и сажи, которые при обжиге окисляются и разлагаются с выделением газообразных веществ.

Выявлено, что температура огнеупорности золы Кызылской ТЭЦ равна 1380°C, что свидетельствует о тугоплавности сырья.

Если оценивать химический состав золы с точки зрения требований ГОСТ для зол, то нижний предел содержания SiO_2 равен 40 % и местная зола соответствует требованиям.

Сумма активных компонентов $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ по ГОСТу должна быть в пределах 50-70 %, и по этому показателю рассмотренная зола тоже соответствует требованиям.

Однако, по содержанию оксида кальция местная зола далеко уступает к высококальциевым золам, так как CaO всего 5-6 %. По требованиям ГОСТа, при доли CaO более 20 % зола считается высококальциевой и она рассматривается как сырье для производства вяжущих веществ.

Высокая доля потери при прокаливании золы (16-17 %) связана с значительным содержанием остатков несгоревших органических частиц твердого топлива и сажи. Они считаются вредными элементами при использовании золы для производства строительных материалов на основе золы.

Стандарт устанавливает допустимую концентрацию органических остатков в золах в пределах 3-5 %.

В химическом составе золы Кызылской ТЭЦ еще присутствуют тяжелые металлы. По данным Шоевой Т.Е. [21], в исследованной золе имеются до 0,05-0,1 кобальта, 0,005-0,1 % никеля, 0,005-0,05 % цинка и 0,005-0,02 % меди. Наряду с тяжелыми элементами в золе зафиксировано наличие радиоактивных элементов, содержание которых в пределах допустимых величин.

Таким образом, по химическому составу зола относится к алюмосиликатному сырью с присутствием остатков твердого топлива.

Минеральный и фазовый состав. Золой содержат вещества минеральной и органической основы. Минеральная часть зол представлена различными минералами кристаллической структуры. В фазовом составе золы наряду минералов присутствуют органические остатки твердого топлива и рентгеноаморфная стеклофаза. Последняя составляющая имеет аморфное строение и не относится к минералам. Органические вещества в золах представлена коксом, полукоксом и сажей.

Минеральные и фазовые составы кызылской золы установлены результатами рентгенофазового, и термического анализов, а также электронной микроскопии.

На рис.2.1 представлена дифрактограмма кызылской золы, где показано присутствие минералов кварц, гематит и муллит.

Кроме указанных минералов присутствуют ортоклаз, пики которого совпадают с пиками других минералов. По данным микроскопических исследований в фазовом составе золы много аморфных составляющих, представленные стеклофазой и аморфизованными остатками глинистых минералов в данной золе отмечено в работе [21]. Из кристаллических составляющих золы кварц присутствует до 55-60 %, ортоклаз – 12-14 %, гематит – 7-8%, кальцит – 8-9%. Кварц и ортоклаз, как термически устойчивые соединения остались без изменения при обжиге.

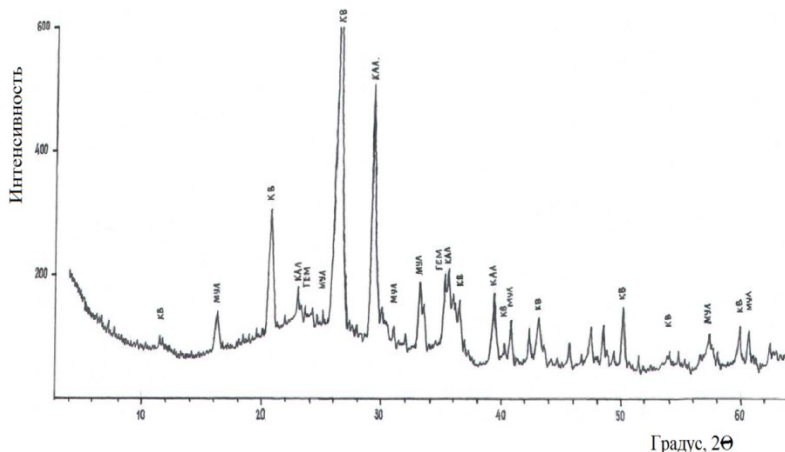


Рис.2.1. Дифрактограмма кызылской золы: кв-кварц; гем-гематит; кал-кальцит; мул-муллит.

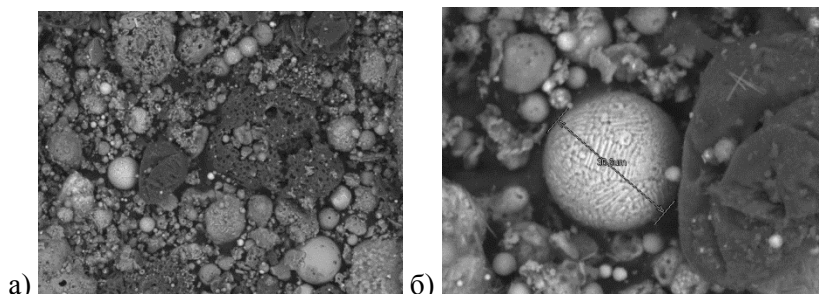


Рис.2.2. Частицы кызылской золы (а - при увеличении 500 раз; б - при увеличении 2000 раз)

Гематит образовался в результате дегидратации железистых соединений. Кальцит присутствует как продукт диссоциации карбонатов и последующей гидратации CaO и карбонизации Ca(OH)_2 с углекислым газом. Из новых соединений, образованных при термической обработке каменного угля, необходимо отметить муллит и кристобалит. Особенно пики муллита четко зафиксированы на дифрактограмме золы (рис. 2.1). Муллит образовался из аморфизованных и разложившихся SiO_2 и Al_2O_3 при соответствующей пропорции (2:3).

В фазовом составе золы аморфные составляющие представлены круглыми стеклянными частицами и аморфизованными составляющими остатков глинистых минералов, которые присутствуют в различной форме. Выявлено, что стеклянные шарики расположены на всей площади пробы (рис. 2.2). Диаметр стеклянных гранул колеблется от 5 до 50 мкм. На рис. 2.2 показан диаметр круглой стеклофазы диаметром 30 мкм. На общей фоне имеются стеклянные шарики диаметром до 5 мкм. Образование круглых шарикообразных гранул связано с тем, что при сжигании каменного угля, при высоких температурах, когда в массе образовалась стеклофаза, для поддержания процесса горения топлива подается воздух под давлением. Соответственно, те стеклофазы попадающие под воздушную струю принимают круглые формы.

Установлено, что кроме круглых стеклогранул, еще имеется стеклофаза между твердыми тугоплавкими зернами, в которой зафиксированы много мелких пор. Выявлено, что круглые стеклянные гранулы и стекловидная фаза в зависимости от внедренных элементов имеют серый, желтый, бурый и черный цвет. При этом стекло имеет алюмосиликатный и железоалюмосиликатный состав.

Стекловидные фазы неправильной формы с порами, внутри имеют нерасплавленные твердые составляющие. Некоторые из них содержат пузырьки и их поверхность губчатая. Внутри некоторых стеклофаз присутствуют остатки разложившихся кристаллических веществ. Такие пористые стекловидные частицы отличаются повышенным водопоглощением. В фазовом составе золы несгоревшие частицы угля присутствуют в количестве до 5%, сажа до 3%.

Содержание органических веществ зависит от температуры сжигания топлива. В целом, в минеральном и фазовом составе золы присутствуют кристаллические составляющие, круглые стеклянные микросферы (стеклофаза) и органические остатки твердого топлива.

Гранулометрический состав. Содержание частиц с определенными размерами (фракции) определено путем

просеивания высушенной усредненной пробы золы. При этом использованы наборы сит для песчаных и пылеватых частиц.

В таблице 2.2 приведен гранулометрический состав кызылской золы.

Таблица 2.2. Гранулометрический состав золы

Остатки (5) на ситах с размерами ячейки, мм									Прошло через сито
1,2 5	0,6 3	0,3 1	0,1 4	0,10	0,08	0,06 3	0,05	0,0 4	0,04
0,4 0	1,1 2	2,2 4	9,3 0	10,2 2	19,4 1	21,4 2	20,7 3	10, 02	5,14

В результате анализа полученных данных выявлено, что песчаные частицы (размеры 0,14-3 мм) в золе присутствуют в количестве 13,06 %. Основная масса частиц золы относится к пылеватым, т.е. размер частиц менее 0,10 мм. Установлено, что доля пылеватых частиц достигает до 76 %. В золе преобладают частицы с размерами 0,05-0,10 мкм. Их доля превышает 60%.

Если гранулометрический состав золы сравнивать с зерновым составом сыпучих строительных материалов, то частицы золы меньше размера частиц строительного гипса. Тонкость частиц золы чуть не достигает до дисперсности портландцемента, где доля частиц размерами менее 0,08 мм более 85%, а золе 57%.

Удельная поверхность частиц золы в пределах 3200-3600 см²/г. По дисперсности строительных вяжущих кызылская зола относится к среднedisперсным сыпучим материалам. Согласно требованиям ГОСТ 9758-86 кызылская зола по дисперсности характеризуется как тонкодисперсное сырье.

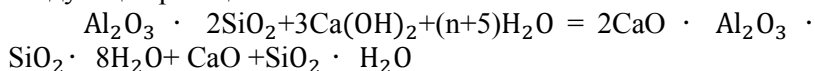
Химическая активность. Это свойство характеризует возможность применения золы для производства различных видов строительных материалов и изделий.

В золе имеются вещества, которые при смешивании с известью проявляют вяжущие свойства. К таким соединениям относятся аморфные SiO_2 и Al_2O_3 , алюмосиликатная стеклофаза и аморфизованные остатки глинистых минералов. Способностью к непосредственному взаимодействию с водой кызылская зола не обладает, так как содержание CaO очень мало.

Аморфные компоненты золы обладают пиццолановой активностью, т.е. способностью при обычных температурах связывать гидроксид кальция с образованием нерастворимых соединений. Образование нерастворимых новообразований дает возможность гидравлического твердения вяжущих из смесей извести.

Реакционная способность по отношению к гидроксиду кальция аморфных составляющих золы различна, что связано с температурными превращениями компонентов золы при сжигании топлива.

Обладающий большой удельной поверхностью метакаолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, в кызылской золе имеется в очень малых количествах. Тем не менее он при реагировании с Ca(OH)_2 образует гидросиликаты кальция и гидрогеленита по следующей реакции:



Активность образующихся при высоких температурах аморфных SiO_2 и Al_2O_3 в золе заметно меньше, что объясняется резким снижением удельной поверхности вследствие спекания и кристаллизации других новообразований типа муллита и кристобалита.

Высокотемпературное спекание и плавление глинистых минералов при сжигании твердого топлива снижает их удельную поверхность и соответственно активность. Поэтому стеклофаза в кызылской золе при обычных температурах малоактивна.

Согласно ГОСТ 25818-83 кызылская зола относится к классу Б, так как удельная поверхность в пределах $1500-4000 \text{ см}^2/\text{г}$.

По химической активности кызылская зола относится к II классу из-за твердения при смешивании с известью и водой. Зола I класса из-за высокого содержания CaO (более 20 %) способна к самостоятельному твердению. Модуль основности M_o кызылской золы равен 0,17, что очень мало.

В целом, по химической активности зола Кызылской ТЭЦ оценивается как малоактивная.

2.2. Шлаки

Шлаки образуются в результате сжигания каменного угля в кусковом виде размерами 5-100 мм. Шлаки формируются еще в результате спекания размягченных частиц золы в объеме топки или на ее стенках и накапливаются в шлаковом бункере над тонкой.

Шлаки имеются в отвалах Шагонарской и Ак-Довуракской ТЭЦ. Они представляют собой мелкие куски размерами от 5 до 50 мм серого и темно-серого цвета. Объемная насыпная масса в пределах **1100-1160 кг/м³**. Куски шлака пористые, с водопоглощением до 40%. Отдельные куски шлака соединены стекловидными веществами. Иногда в шлаках присутствуют расплавленные тяжелые куски. Куски шлака имеют самые разные формы и представлены частицами неправильной формы, бывают круглые, пластинчатые и игольчатые с острыми гранями. Расплавленные стеклофазы соединяют более тугоплавкие зерна шлака.

В составе шлака есть неразложившиеся частицы угля, остатки нормально спекшихся частиц, переспекшиеся аморфные стеклянные частицы, а также тяжелые (почти как железо) частицы, металлосодержащие.

На рис.2.3. представлена проба шлака Шагонарской ТЭЦ. Химический состав шлаков приведена в таблице 2.3.

Химический состав шлаков существенно не отличается, так как исходное твердое топливо из одного месторождения – Чаданский угольный разрез.

Таблица 2.3. Химический состав шлаков.

Наименование	Содержание оксидов, масс %								
	Si O ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ca O	Mg O	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	п.п. п
Шагонарский	51-53	17-18	6-7	5-6	2-3	1,0 - 1,5	0,5- 0,7	0,1- 0,2	10- 11
Ак-Довуракский	50-51	16-17	6-7	5-6	3-4	0,5 - 1,0	0,6- 0,8	0,1 5- 0,2 5	9- 10

Химический состав может отличаться только в случае использования каменного угля другого месторождения. Содержание основных оксидов SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 в тех же пределах, как у зол. По содержанию щелочеземельных оксидов, шлаки тувинские относятся к малокальциевым. Шлаки отличаются высоким содержанием железистых соединений. Щелочные оксиды (K_2O Na_2O) в шлаках незначительны (до 2%). Сернистые соединения в малом количестве. Большая потеря массы при прокалывании связана с остатками органических соединений. Химический состав шлаков характерен для алюмосиликатного сырья с малым количеством щелочеземельных оксидов.



Рис.2.3. Куски шагонарского шлака.

В фазовом составе шлаков наряду с минералами: кварцем, ортоклазом, гематитом, кальцитом присутствует аморфная стеклофаза, образованная из остатков аморфизованных глинистых минералов (SiO_2 и Al_2O_3 и FeO), а также органические остатки твердого топлива в виде кокса и полукокса.

Все минеральные компоненты образуют твердые куски, где между зернами присутствуют стеклофазы в виде стеклянных микросфер и скоплений неправильной формы (чаще всего по форме межзерновых пустот). Серый и темный цвет стеклофазы с металлическим блеском обусловлен магнетитом и гематитом. Наряду кварца, ортоклаза и, гематита, присутствуют новообразования муллита и анортита.

Органические остатки несгоревших и частично сгоревших углистых частиц находятся в основном внутри кусков, в виде кокса и полукокса из-за недоступности кислорода воздуха. Наличие углистых частиц внутри кусков делает их гигроскопичными и пористыми. Куски шлака имеют пустоты между зернами, а внутри стекловидный составляющей замечены микропоры диаметром 5-50 мкм. Поэтому, водопоглощение кусков шлака достигает до 40 %. Присутствие аморфной стеклофазы в шлаке при тонком измельчении обеспечивает химическую активность по отношению к гидроксиду железа.

Зерновой состав шлаков, определенный ситовым анализом, приведен в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Зерновой состав шлаков.

Наименование шлака	Остатки (%) на ситах с размерами ячейки, мм					
	40	20	10	5	2,5	менее 1,25
Шагонарский	2,4	24,6	28,5	32,4	10,1	2,0
Ак-Довуракский	3,2	22,5	29,6	31,7	11,2	1,8

Выявлено, что гранулометрический состав шагонарского и ак-довурацкого существенно не отличается. В шлаках преобладают частицы размерами 5-20 мм, где их содержание

колеблется в пределах 60-61 %. Крупные частицы размерами более 20 мм составляют 25-27 %. А мелких песчаных частиц в шлаках не более 13 %.

В шагонарских и ак-довуракских шлаках частицы имеют следующие формы: щепковидные с рваными краями; неокатанные с выступающими гранями; неокатанные с острыми и со сглаженными ребрами и частично окатанные со сглаженными ребрами.

Выявлено, что чем больше в шлаке несгоревших углистых веществ, тем выше в нем окатанные частицы. Местные шлаки состоят в основном из неокатанных частиц с выступающими гранями.

Прочность пористых шлаковых кусков колеблется в пределах 0,6-2,5 МПа, а прочность остеклованных кусков шлака (размеры до 5 см) достигает до 50 МПа.

3.ОТХОДЫ КАМНЕДРОБЛЕНИЯ

При производстве железобетонных изделий, в качестве крупного заполнителя применяют щебень, который получается при дроблении горных пород. Кроме того, дробление производится при строительстве автомобильных дорог, где для устройства полотна применяют щебень различной крупности.

Дробление горных пород при производстве щебня является более сложным технологическим процессом вследствие необходимости получения продуктов заданных диапазонов крупности при обеспечении требуемых объемов отдельных фракций крупности, требуемой формы зерен при минимальном выходе отсева.

При дроблении горных пород для получения щебня важное значение имеет выбор способа дробления, на что влияет текстурно-структурные особенности исходного материала. Следует отметить, что характер срастания минералов, размеры отдельных минеральных блоков, прочность связей между ними, зернистость, кристалличность влияют не только на прочностные свойства породы, но и на форму получаемых зерен, выход фракций щебня и отсева, степень дробления.

При камнедроблении на получение крупных заполнителей для производства железобетонных изделий, мелкая фракция, размерами частиц менее 5 мм практически не применяется, и технологи её называют отсевом. А в дорожном строительстве крупные фракции щебня применяют для устройства нижнего слоя дорожного полотна, а мелкую фракцию в виде отсева используют для изготовления асфальтобетона. Среднюю фракцию щебня мало применяют.

При производстве щебня, путем дробления горных пород попутными продуктами являются отсевы и отдельные фракции получаемого заполнителя.

В республике Тыва предприятия, выпускающие железобетонные изделия и асфальтобетон имеют участки для производства щебня. В качестве основного сырья они применяют гравийно-песчаные смеси с высоким содержанием гравия и привозные горные породы в виде валунов. Изучение применяемых горных пород показало, что для изготовления

щебня в основном используют гравий гранита, сиенита, диорита, песчаника и цеолитсодержащие породы.

Учитывая многообразие горных пород применяемых для производства щебня, их следует разделить по пороодообразующим минералам. По этому признаку, используемые породы подразделяются: полевошпатные и цеолитсодержащие. Основная часть отсеков имеет полевошпатную основу. Цеолитсодержащая порода является ранее разработанной для планировки дорожного участка при строительстве автомобильной дороги и находится вблизи автодороги в отвалах.

3.1. Отсевы полевошпатные

Данные отсеки получаются при дроблении пород, содержащих полевые шпаты. Сами отсеки представляют собой смесь песчаных частиц дробленных горных пород с пылеватыми и глинистыми частицами. Отсев имеет серый, иногда темно-серый цвет. Окраска отсека зависит от минералогического и вещественного состава материала. При преобладании полевых шпатов и, пылеватых частиц, отсев имеет серый цвет. Когда в исходной породе присутствуют слюды и пироксены, цвет отсека меняется до темного.

Особенностью отсеков местных предприятий является то, что в них содержатся в большом количестве пылеватые и глинистые частицы, которые при дроблении пород практически быть не должны. Попадание пылеватых и глинистых частиц в состав отсеков связано с нарушением технологии производства щебня. Дело в том, что местные предприятия для производства не применяют специальные чистые горные породы. Для удешевления продукции, они используют крупные фракции гравия из ближележащих карьеров, где в гравийно-песчаной смеси имеются пылеватые и глинистые частицы. Кроме того, разгруженные гравийно-песчаные смеси на конвейер подают с помощью бульдозера. В результате такого грубого нарушения технологии производства, в конечной продукции с малыми размерами, в данном случае в отсеке, присутствуют пылеватые

и глинистые частицы. Размеры частиц гравийно-песчаной смеси от 1 до 150 мм.

Объемная насыпная масса отсева полевошпатных пород в пределах 1620-1640 кг/м³. Плотность частиц отсева 2660 кг/м³. Пористость сырья 42 %.

В химическом составе отсева из полевошпатных пород, представленном в таблице 3.1. преобладают оксиды кремния и алюминия.

Таблица 3.1. Химический состав отсева

Содержание оксидов, масс %									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	п.п.п
67,4 1	13,81	0,64	4,67	3,89	2,93	1,34	1,75	0,4 8	1,44

Кремнезем в отсевах присутствует в пределах 67 %, что больше, чем в местных полевошпатных песках. Глинозем (Al₂O₃) примерно 13 %, что позволяет отнести данное сырье к кислым породам. Красящие оксиды (TiO₂ и Fe₂O₃) в сумме более 5 %. Они входят в состав полевых шпат, сидерита и других силикатных минералов. Щелочеземельные оксиды зафиксированы в количестве чуть более 6 %, что характерно для песков и мелких частиц. Щелочные оксиды K₂O и Na₂O имеются в количестве 3 %, что незначительно влияет на огнеупорность сырья. Потеря массы при прокаливании отсева равна 1,44 %, что свидетельствует об определенном наличии веществ выделяющих паро- и газообразные продукты.

Химический состав отсева характерен для местных полевошпатных песков.

В минеральном составе отсева присутствуют такие породообразующие минералы, как кварц, ортоклаз, гетит, кальцит и пироксены. По данным лаборатории аналитической лаборатории ТИКОПР, содержание кварца и полевых шпатов в отсевах примерно одинаковое в пределах 40-42 %. Железистые соединения присутствуют в гидроксидной форме и в составе

силикатных минералов. Карбонаты в песках в незначительном количестве. Зафиксировано наличие чешуйчатых частиц слюд (золотистые чешуйки). По минеральному составу отсеvy относятся к полиминеральным породам.

Изучение размерности частиц отсева показало, что гранулометрический состав колеблется в значительных пределах с наличием глинистых частиц размерами менее 0,005 мм. В таблице 3.2 приведен гранулометрический состав отсеvов.

Таблица 3.2. Гранулометрический состав отсеvов

Остатки (в %) на ситах с размерами ячейки							
2,5	1,25	0,63	0,31	0,14	0,10	0,08	менее 0,08
7,3	18,3	32,2	17,0	10,1	8,4	4,1	2,6

Выявлено, что в отсеве преобладают частицы размерами более 0,63 мм. Их доля больше 5,7 %. В зерновом составе крупные частицы размерами более 1,25 мм присутствуют в количестве 25,6 %, примерно четверть массы. Максимальную долю в гранулометрическом составе имеет фракция размерами 0,63-1,25 мм. Пылеватые и глинистые частицы достигают до 15 %, что в несколько раз превышает допустимую величину в мелких заполнителях. Большое содержание пылеватых и глинистых частиц отрицательно влияет на качество получаемых изделий. Глинистые частицы имеют размеры меньше, чем размеры зерен цемента. В результате тонкодисперсные частицы глины покрывают поверхность заполнителей и не обеспечивают прочное сцепление между цементным камнем заполнителей.

Концентрация сульфатных соединений в отсевах не превышает допустимую величину, так как цвет водного раствора с едким натрием, чуть светлее окраски эталона.

В целом, полевошпатные отсеvy камнедробления характеризуются как полиминеральное, алюмосиликатное сырье с преобладанием крупных частиц в зерновом составе и высоким содержанием вредных пылеватых и глинистых частиц для мелких заполнителей.

3.2. Отсевы цеолитсодержащей породы

Отсевы цеолитсодержащей породы находятся в 30 км от г. Кызыла в сторону г. Турана рядом с автотрассой. Ранее при строительстве автодороги взорвали и разработали горный массив, и вскрышные породы были подвергнуты дроблению для изготовления щебня.

В настоящее время рядом с автотрассой имеется отвал вскрышных пород и отсев данных пород. Из-за наличия цеолитового минерала, породу называют цеолитсодержащей.

Исследованная цеолитсодержащая порода имеет красно-коричневый цвет. Средняя насыпная масса отсева (размеры частиц до 5 мм) в пределах 1520-1540 кг/м³. Водопоглощение породы 3,8-4,2 %. Механическая прочность породы при сжатии колеблется от 64 до 72 МПа. Структура цеолитсодержащей породы мелкозернистая.

Изучение цеолитсодержащей породы связано не только как с породой нового вида попутного продукта, но и с особенностями строения структурных единиц порообразующих минералов. Как известно, цеолитовые минералы обладают каркасной структурой и отличаются ионно-обменными способностями [22], что дает возможность многофункционально действовать на различных этапах технологии производства строительных материалов.

Отмечается, что физико-механические свойства цеолитсодержащих пород в основном соответствуют средним характеристикам песчаников и туфов. Кроме того, чистые цеолитовые породы обладают низкой водо- и морозостойкостью.

Строительно-технические свойства цеолитовых и цеолитсодержащих пород зависят от степени их цеолитизации, с повышением которой уменьшается плотность и объемная масса, увеличивается пористость и водопоглощение.

Учитывая опыт применения цеолитсодержащих пород для производства различных видов материалов, в том числе строительных материалов, исследование местной цеолитсодержащей породы имеет научный и практический интерес. Особенности строения и строительно-технологические

свойства цеолитов в породах определили целесообразность вовлечения цеолитизированного сырья в нетрадиционную область их применения – изготовление строительных материалов и изделий с изменением природных свойств цеолитов.

В таблице 3.3 приведен химический состав исследованной цеолитсодержащей породы (ЦСП).

Таблица 3.3. Химический состав ЦСП.

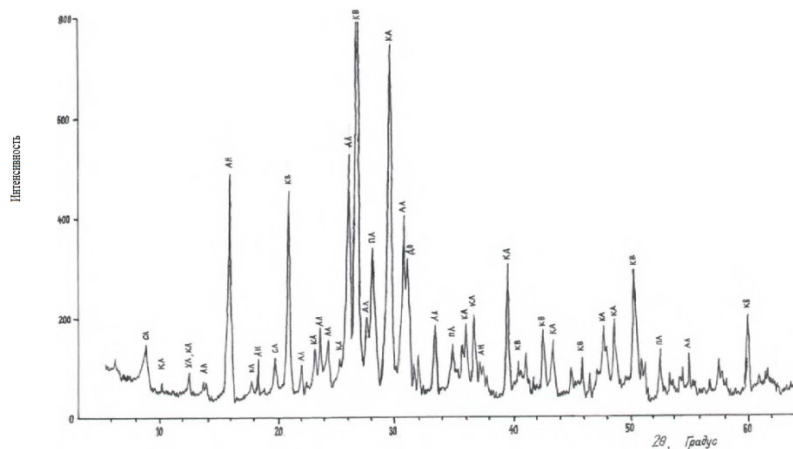
Содержание оксидов, масс %								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	п.п.п
54,64	7,04	0,40	8,16	15,42	1,72	4,04	1,58	8,02

Анализ химического состава ЦСП показывает преобладание традиционно основных оксидов SiO₂ и Al₂O₃, содержание которых в сумме превышает 61 %. По доли Al₂O₃ рассматриваемая порода относится к кислым, так как Al₂O₃ менее 13 %. Красящие оксиды TiO₂ и Fe₂O₃ присутствуют более 8 %, поэтому окраска породы красно-коричневая. Щелочеземельные оксиды (CaO и MgO) в породе более 17 %, поэтому сырье относится к высококальциевым. Щелочные оксиды (K₂O и Na₂O), играющие активную роль при спекании массы имеются более 5 %, что считается достаточно высокой величиной. Потеря массы пробы ЦСП при обжиге связана с дегидратацией цеолитовых и глинистых минералов.

По соотношению основных оксидов цеолитсодержащая порода относится к алюмосиликатному сырью с высоким содержанием щелочеземельных оксидов.

Отношение оксида кремния к глинозему примерно в 7 раз больше, что характерно для чистых цеолитовых пород. Мольное отношение SiO₂/Al₂O₃ равно 7,7. В химическом составе ЦСП из обменных катионов преобладает кальций. При цеолитизации изученной кислой породы происходил привнос кальция и вынос щелочей. Из-за высокого содержания CaO тонкомолотая ЦСП имеет

Минеральный состав исследованной породы полиминеральный с наличием многих минералов. Рентгенофазовым анализом выявлено наличие следующих минералов в ЦСП: кварц, альбит, ортоклаз, кальцит, железистые соединения (рис 3.1.). При этом содержание кварца – 29 %; альбита и ортоклаза – 41 %; кальцит с доломитом 18 %, гетит – 8 %. В вещественном составе доля стеклофазы 8 %. Из цеолитов присутствует минерал клиноптилолит в количестве 14-16 %. Отмечается [22], что клиноптилолит формируется в пустотках выщелачивания из коллоидных растворов, возникающих за счет растворения матричной породы и цементирующей массы. Кроме того, в пустотах присутствуют минералы кремнезема (опал, халцедон, вулканическое стекло) и монтмориллонит.



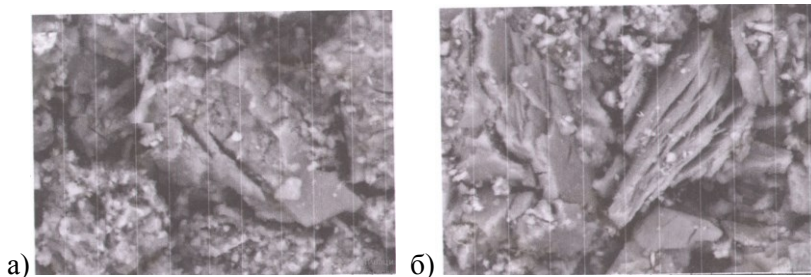


Рис.3.2. Микроструктура ЦСП (а- естественный вид; б- после обработки с раствором HCl)

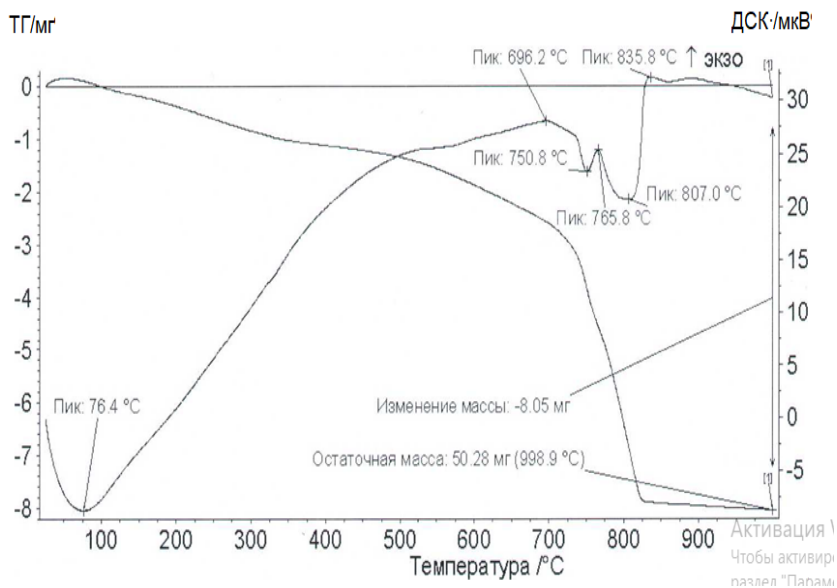


Рис.3.3. Кривые термического анализа

Структура ЦСП и форма минералов представлены на рис. 3.2. Для данной породы характерны цеолитовые и глинистые минералы слоистым, таблинчатым или столбчатым видом. Размеры микросталлов в пределах 0,1-5 мкм. После обработки раствором соляной кислоты глинистые и цеолитовые

минералы частично раскрываются или слегка увеличиваются в объеме. В работе [22] отмечается, что в ЦСП существует парагенезис цеолит – смектит (глинистый минерал). При этом смектит играет роль цементирующего материала в породе и проявляется в виде глобулярных образований.

На рис. 3.3 приведена кривая термического анализа ЦСП. Для данной породы при нагревании характерно постепенное выделение воды без разрушения алюмосиликатного каркаса. Выделение цеолитовой гидратной воды заканчивается при температуре 500 °С. Дегидратация глинистых минералов продолжается до 696 °С. Затем начинается разложение карбонатов в интервале 700-835 °С. Незначительный эндоэффект на кривой ДТА в пределах 850-900 °С связан с появлением расплава легкоплавких двойных ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$) и тройных ($\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$) эвтектик.

Таким образом, цеолитсодержащая порода относится к полиминеральным породам, где основную роль играют полевошпатные и цеолитовые минералы.

Из числа технологических свойств изучены дробимость, размалываемость, формуемость, сушильные свойства и спекаемость массы.

Исследование физико-механических свойств породы показало, что механическая прочность материала равна 68-72 МПа, что считается средней прочностью для природных камней. Поэтому дробимость ЦСП соответствует марке Др 8. Для крупных заполнителей в виде щебня, данный показатель достаточен.

Выявлено, что в гранулометрическом составе отсева ЦСП преобладают частицы с размерами 0,64-2,5 мм. Содержание частиц с размерами более 0,63 мм составляет 67%, что характерно для крупных песков.

При тонком измельчении, после 2,4 и 6 часов помола, содержание частиц с размерами менее 0,063 мм, если измельченная масса полностью проходит через сито с размерами ячейки 0,063 мм, то удельная поверхность частиц равна 10000 см²/г и такое тонкодисперсное состояние частиц повышает химическую активность порошка [23].

Установлено, что для бездефектного формования изделий пластическим способом, принимается измельченная и просеянная через сито с размерами ячейки 0,31 мм масса.

Выявлено, что для формования изделий на основе измельченной массы ЦСП, необходимо брать фракции, соотношение размера частиц которых 0,25 и влажность массы должна быть в пределах 9-10%, а величину удельного давления прессования необходимо повысить до 30 МПа, что обеспечивает плотную упаковку частиц изделий.

Изучение поведения цеолитсодержащих масс при сушке показало, что удаление влаги интенсивно происходит в первые 6 часов и затем наступает замедление.

Исследование спекаемости масс на основе ЦСП показало, что образование стеклофазы начинается с 900 и после 1050 °С наблюдается интенсивное образование жидкого расплава, который заполняет межзерновые пустоты, что вызывает уплотнение материала с увеличением прочности [24].

В целом, по физико-механическим свойствам и по химико-минералогическому составу, отсев ЦСП являются потенциальным сырьем для производства различных видов строительных материалов.

4. ПОПУТНЫЕ ПРОДУКТЫ АСБЕСТООБОГАЩЕНИЯ

При добыче асбеста, сначала разрабатывается горный массив серпентинита, где внутри породы жилами расположены уплотненные асбестовые волокна.

Крупные блоки и валуны серпентинитовой породы предварительно подвергаются дроблению с разделением асбестовых жил. При дроблении серпентинитовой породы образуется щебень пустой породы, который транспортируется в отвалы. Полученные мелкие куски жил асбеста направляются для дальнейшей переработки, в результате которой происходит расщепление асбестовых волокон в зависимости от длины. При расщеплении и распушке волокон выделяется асбестовая пыль, длиной частиц до 0,1 мм, которая классифицируется как попутный продукт асбестообогащения.

Соответственно, попутными продуктами добычи и обогащения асбеста являются пустые породы серпентинита и асбестовая пыль, а также смесь песчаных частиц серпентинита и асбестовой пыли, которую называют общим отходом.

Практически, более 85% добываемой породы обратно попадает в отвалы в виде валунов, щебня, асбестовой пыли и смеси песчаных частиц серпентинита и асбестовой пыли.

Серпентинитовая порода, в которой залегает асбест имеет один и тот же состав и плотность, отличаются только формой кристаллов.

Процесс обогащения состоит в том, что породу, содержащую асбестовые волокна, подвергают многостадийному дроблению. После каждой из стадий освобожденные из породы волокна отсасывают из массы руды, чтобы сохранить их природную длину и текстуру. Отсасывание производят на наклонных грохотах, совершающих возвратно-поступательное движение. Асбестовые волокна отсасывают воздушной струей и затем осаждают в циклонах вместе с асбестовой пылью. В процессе обогащения в асбесте остается определенное количество пыли и мелкие частицы породы – галь (песчаные частицы).

Щебень сопутствующей серпентинитовой породы имеет темный, темно-зеленый цвет. Серпентинит образовывается при

гидротермальной переработке ультраосновных изверженных пород. Строение серпентинита волокнистое, скрытокристаллическое. Щебень серпентинитовой породы имеет объемную насыпную массу 1760-1780 кг/м³, при плотности зерен 2620 кг/м³.

Исследование щебня серпентинитовой породы рентгенофазовым анализом показало, что в качестве основного порообразующего минерала в ней присутствует серпентин. Как видно из дифрактограммы (рис. 4.1) серпентинита, на ней зафиксированы только пики, что свидетельствует о чистоте породы.

Наличие серпентина и чистота породы подтверждается характером кривой термического анализа, приведенной на рис. 4.2. По характеру кривой в пределах 510-732 °С идет дегидратация серпентина с удалением химически связанной воды. При 800-840 °С происходит экзотермическая реакция с образованием нового соединения.

В минеральном составе серпентинитовой породы в незначительном количестве имеются железистые соединения.

В химическом составе серпентинита, приведенном в таблице 4.1, содержание оксида магния больше 38%, что свидетельствует о приближении главного элемента породы к термической величине.

Таблица 4.1. Химический состав

Содержание оксидов, масс %						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	n.n.n.
37,14	5,17	6,54	1,17	38,34	0,55	10,91

Доля глинозема Al₂O₃ более 5%, из-за наличия силикатного минерала содержащего ионы алюминия. Концентрация оксида железа оценивается как высокая (более 6%) доля слоистых силикатных соединений.

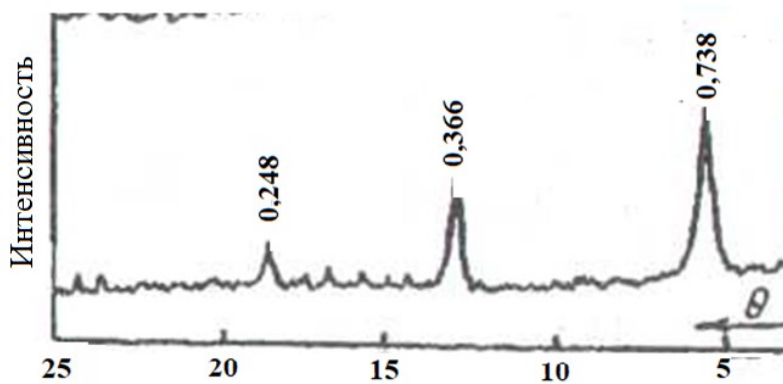


Рис. 4.1. Дифрактограмма серпентинита

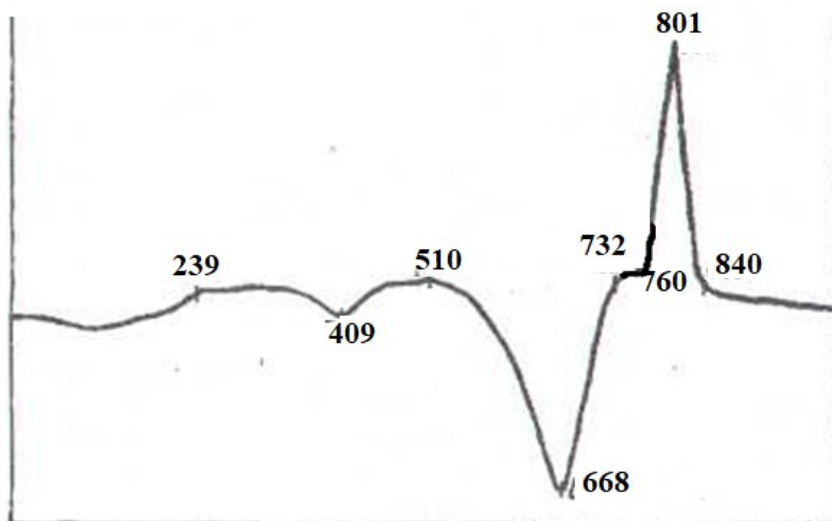


Рис. 4.2. Термограмма серпентинита

Содержание оксида кальция чуть более 1%. Щелочные оксиды незначительны (не более 1%). Потеря массы породы при

термической обработке равна 10,91%, что характерно для водных силикатов магния.

Химический состав серпентинитовой породы имеет незначительное отклонение от теоретической величины с присутствием алюминиевых и железистых элементов.

В таблице 4.2 приведен гранулометрический состав щебня серпентинитовой пустой породы.

Таблица 4.2. Гранулометрический состав щебня

Остатки (%) на ситах с размерами ячейки, мм				
40	20	10	5	менее 5
19,2	34,5	28,7	13,3	4,3

В зерновом составе щебня крупные частицы с размерами более 40 мм составляют 19,2%, почти одна пятая часть материала. Основная масса щебня имеет размеры от 10 до 400 мм. Больше всего фракции размерами 20-40 мм. Песчаные частицы в щебне в пределах 4%.

Изучение зернового состава щебня показало, что содержание пылеватых и глинистых частиц около 0,5%, что считается очень низкой величиной для искусственных заполнителей. Доля игольчатых и пластинчатых частиц составляет 7,2%. Дробимость щебня Др 8.

В целом, щебень серпентинитовой породы по гранулометрическому составу соответствует требованиям ГОСТа для искусственных заполнителей.

Асбестовая пыль. К асбестовой пыли относятся мелкие частицы серпентинитовой породы и тонкодисперсные волокна асбеста размерами частиц менее 0,10 мм.

В процессе дробления и измельчения серпентинитовой породы образуются пылеватые частицы, которые в результате отсасывания попадают в фильтры и бункера. Они осаждаются на стенах фильтров и бункеров. Доля пылеватых частиц пустой породы при дроблении незначительна, до 5%, а при

измельчении породы для отделения мелких частиц асбеста достигает до 20%. Пыль длинных и коротких волокон асбеста, образующихся в процессе обогащения или механической обработки асбестовых жил, улавливается специальными отсасывающими вентиляторами.

Несмотря на специальный сбор, фильтрами и другими установками, до 20% асбестовой пыли (тонкодисперсный продукт) попадает в окружающую среду.

Асбестовая пыль, имеет размеры от 0,1 до 100 мкм. Пыль асбеста, это тончайшие волокна или фибриллы хризотил-асбеста имеющие трубчатое строение. Стенка такой трубочки образована из спирально навитых слоев, каждый из которых представляет собой элементарный серпентинитовый пакет размером от 0,36 до 0,73 нм. Асбестовая пыль представляет собой агрегат, состоящий из множества элементарных тончайших фибрилл. Связь между параллельно лежащими микрочастицами пыли относительно не велика, чем объясняется легкая распушиваемость пыли.

Пыль хризотил – асбеста является водным силикатом магния (гидросиликат магния). Химический состав пыли $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Химический состав асбестовой пыли примерно одинаковый с щебнем серпентинитовой породы. Содержание главных оксидов SiO_2 и MgO в пределах 38-39 %.

Гранулометрический состав асбестовой пыли колеблется достаточно в широких пределах. Доли фракций в асбестовой пыли следующие: (остатки на ситах с размерами ячейки, мас. %): 0,100-2; 0,080-11; 0,063-23; 0,050-31; 0,040-24; менее 0,040-9. Доля частиц размерами менее 0,63 составляет 64%.

Асбестовая пыль, как тонкодисперсный материал, способна поглощать и удерживать на своей поверхности другое вещество из раствора или газа. Адсорбционная способность пыли тем выше, чем больше поглощаемость поверхности вещества на единицу его массы. Удельная поверхность асбестовой пыли комбината «Туваасбест» в пределах 4500-6000 $\text{см}^2/\text{г}$.

Асбестовая пыль не горит и относится к минералам с относительно высокой температурно - стойкостью. Из нее лучше всего изготавливать теплоизоляционные изделия для печей, котлов и труб теплоснабжения.

Асбестовая пыль обладает высокой щелочестойкостью.

В отвалах комбината «Туваасбест» асбестовая пыль находится в составе общих отходов (смесь песчаных и пылеватых частиц пустых пород и асбестовой пыли). Общий объем асбестовых отходов более 50 млн.т.

5. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОПУТНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ТУВЫ

Исследования показали, что на территории Республики Тыва имеется много отходов промышленности минеральной основы или попутные продукты производства. Объемы отходов огромные и хватают для производства различных видов продукции. Отвалы попутных продуктов промышленности занимают большие территории и загрязняют окружающую среду.

Практика показывает, что потенциальным потребителем попутных продуктов производства является местная промышленность производства строительных материалов, так как многие виды отходов имеют минеральную основу и по химическому составу относятся к алюмосиликатам, многие из них находятся в переработанном дисперсном состоянии.

С учетом состояния местных строительных материалов и строительного комплекса региона, а также на основе выявленных химико-минералогических основ попутных продуктов промышленности, выявлены следующие направления применения для производства строительных материалов:

1. Стеновые материалы и изделия
2. Вяжущие вещества и бетоны
3. Теплоизоляционные материалы.

Изучение обеспечения строительного комплекса республики строительными материалами показало, что в регионе наблюдается дефицит стеновых, вяжущих и теплоизоляционных материалов.

Объемы выпуска керамического кирпича в регионе составляют 2-3 млн. шт в год, что не удовлетворяет потребностям строительного комплекса.

Из-за объективных и субъективных причин производство деревянного бруса идет не постоянно, качество древесины не соответствует требованиям ГОСТа. Стоимость местного пиломатериала выше, чем за Саянами.

Производство стеновых изделий из легкого бетона (керамзитобетон, ячеистый бетон) в республике отсутствует.

Изготовленные местными производителями бетонные стеновые блоки из отсеков не соответствуют требованиям ГОСТа по теплозащитным свойствам. При использовании таких стеновых блоков необходимо дополнительное утепление стен, что вызывает дополнительные трудозатраты и повышает стоимость объекта.

Несмотря на наличие высококачественных карбонатных пород и глин в республике отсутствует производство вяжущих веществ.

Республика богата сырьевыми материалами для производства минеральной ваты, ячеистых теплоизоляционных изделий и материалов на основе асбеста. Тем не менее, отсутствует производство теплоизоляционных материалов.

При размещении предприятий стройиндустрии не учитываются результаты научных исследований. В результате кирпичный завод ООО «Адарон» построен на правом берегу в Вавилонском затоне и работает на самом плохом, низкосортном сырье.

Исследования попутных продуктов промышленности Тувы показали, что на их основе возможно изготовление керамического и силикатного кирпича, чистых мелких и крупных заполнителей для бетона, магнезиальных и пуццолановых вяжущих и пористых гранул для теплоизоляции, а также легких заполнителей.

5.1. Получение керамического стенового материала из аргиллитовых вскрышных пород угледобычи

Как установлено исследованиями, аргиллитовые вскрышные породы угледобычи содержат глинистые минералы монтмориллонитовой группы. Поэтому в данной работе показана возможность получения керамического стенового материала на основе попутных продуктов Усть-Элегестского угольного разреза, отвалы которого ежегодно растут, и где имеются аргиллиты.

Работа выполнялась по методике, согласно которой пробы вскрышных пород углеобогащения измельчались в щековой дробилке и были просеяны через сито с размерами ячейки 0,31 мм. Из измельченных и просеянных масс пластическим способом формовались опытные образцы - цилиндрики диаметром и высотой 30 мм, которые после сушки обжигались в лабораторной электропечи с изотермической выдержкой 1 ч при различных температурах.

Определение технологических свойств массы и физико-механических обожженных изделий выполнялось согласно ГОСТ 21216.1-93, 1960.20-89 и 21216.9-93.

Ранее установлено [25], что в измельченных вскрышных породах углеобогащения формовочная способность и пластичность массы зависит от содержания глинистых частиц в исходном сырье. Как показано в таблице 5.1 формовочная влажность массы из пробы 1 равнялась 19 %. а массы из пробы 2 - 16 %, что связано с содержанием глинистых минералов.

Таблица 5.1. Технологические свойства масс

Номер проб	Содержание глинистых минералов	Формовочная влажность	Пластичность	Воздушная усадка	Предел прочности при сжатии МПа
1	22-24	19	9,5	2,7	1,8
2	16-18	16	8,0	1,4	0,9

Повышенное содержание глинистых минералов в массе из пробы 1 увеличивает число пластичности шихты до 9,5. При этом формуемость массы из пробы 1 значительно лучше, не наблюдается разрыв граней и трещин, что характерно при формировании образцов из массы пробы 2. Эффект повышенной формуемости массы из пробы 1 объясняется разбуханием минерала монтмориллонита при механическом разрушении первичной структуры породы и при последующем увлажнении.

С увеличением содержания глинистых частиц в образцах из пробы 1, образцы они имеют большую воздушную усадку и связность. Из-за достаточного количества монтмориллонита, частицы которого выполняют роль связки между твердыми непластичными песчаными частицами, предел прочности при сжатии сырца из пробы 1 в 2 раза больше, чем в образцах из пробы 2 (1,9 и 0,8 МПа).

Пригодность сырьевых материалов для производства керамических стеновых материалов определяется спеканием массы при термической обработке, где наблюдается уплотнение изделия с повышением прочности.

Изучение спекамосги вскрышных пород углеобогащения на основе физико - механических характеристик обожженных изделий показало, что на формирование структуры и фазового состава материала влияют химико-минералогические особенности сырья. Анализ физико-механических свойств образцов, приведенных в таблице 5.2, показывает, что термические реакции в керамической массе на основе вскрышных пород углеобогащения протекают в интервале тех же температур, как и в массе из чистых глинистых пород.

Спекание массы на основе вскрышных пород углеобогащения начинается после 800 °С, о чем свидетельствует усадка образцов из проб 1 и 2- 0,4и0,2соответственно, что связано с амортизацией и разложением глинистых минералов и началом образования стеклофазы. С повышением температуры до 900 и 1000 °С постепенно повышается усадка образцов из пробы 1 с 0,4до 2,4%, что, в свою очередь, вызывает уплотнение изделий с уменьшением общей внутренней пористости черепка.

Соответственно, водопоглощение образцов из пробы 1 после обжига при 1000°C уменьшается с 19,6 до 13,1 %.

Как следствие уплотнения материала, механическая прочность образцов увеличивается с 9,7 до 19,6 МПа (T=1000 °C).

Таблица 5.2. Свойства образцов

Соста в	Температур а обжига, °C	Объемна я масса, г/см ³	Огневая усадка, %	Водо- поглощени е, %	Предел прочност и при сжатии, МПа
1	800	1,76	0,4	19,6	9,7
	900	1,78	1,2	18,0	12,4
	1000	1,82	2,4	13,1	19,6
	1050	1,88	6,5	10,8	28,9
	1100	2,03	14,7	4,8	57,6
2	800	1,77	0,2	22,8	7,5
	900	1,79	0,9	20,2	10,3
	1000	1,83	1,8	16,7	15,6
	1050	1,89	4,3	12,6	23,2
	1100	2,02	8,7	7,1	36,5

Следует отметить, что величина усадки и прочность образцов из массы на основе пробы меньше, чем у их аналогов из пробы 1, что связано с низким содержанием глинистых минералов и преобладанием песчаных частиц, а также низким количеством щелочных оксидов в пробе 2.

Интенсивное спекание масс на основе проб 1 и 2 начинается после 1050 °C, что свидетельствует резкому повышению усадки образцов до 14,7 %, при 1100 °C имеет прочность при сжатии изделий увеличивается до 57,6 МПа (проба 1). Усадка и механическая прочность образцов, обожженных при той же температуре, равны 8,7 % и 36,5 МПа.

Повышение прочности образцов с уменьшением водопоглощения после обжига 1100°C связано с интенсивным образованием и накоплением жидкого расплава, который

исполняет межзерновые пустоты и склеивает твердые песчаные зерна.

Изучение фазового состава образцов на основе проб 1 и 2, обожженных при 1100 °С (рентгеновским методом), показало, что основные компоненты черепка представлены разложившимися остатками монтмориллонита, кварцем, ортоклазом, стеклофазой и вновь образующимися фазами - гематитом ($d/n_{0,264}$; 0,251; 0,184 нм) и кристобалитом ($d/n_{0,404}$; 0,247; 0,202 нм).

Микроскопическое исследование образцов из пробы 1, обожженных при 1100 °С, показывает, что между твердыми компонентами (песчаные частицы) присутствуют в незначительном количестве круглые и сквозные поры, а кристаллические составляющие черепка достаточно прочно связаны стеклофазой, что и обеспечивает повышенную прочность и низкое водопоглощение. Как отмечено в работе [3], присутствующие в шихте частицы угля способствуют интенсивному спеканию массы со значительным образованием стеклофазы.

В целом, результаты работы показывают, что на основе вскрышных пород Усть-Элегестинского угольного бассейна при соответствующей переработке сырья и формовании изделий пластическим способом, а также последующей сушке и обжиге при 1000°С вполне возможно получение керамического стенового материала с прочностью при сжатии более 10 МПа, который обладает достаточной пористостью для теплозащиты. Для улучшения технологических свойств шихты и эксплуатационных характеристик готовых керамических изделий, необходима разработка оптимальных составов масс с применением соответствующих минеральных добавок.

В заключение следует отметить, что применение вскрышных пород углеобогащения из отвалов решает не только проблему утилизации отходов промышленности, но и расширяет минеральную базу производства керамических стеновых материалов с разработкой ресурсо- и энергосберегающих технологий, так как содержащееся в сырье

твердое топливо (частицы угля) интенсифицирует процесс спекания выпускаемых изделий.

5.2. Силикатный стеновой материал на основе горелой породы угледобычи и извести.

Одним из перспективных направлений применения отходов угледобычи, а именно горелых пород является производство силикатных изделий неавтоклавного твердения.

В данной работе объектом исследования принята вскрышная горелая порода угледобычи (глиежи) Чаданского угольного разреза. В качестве вяжущего использована воздушная известь, полученная обжигом местного известняка-месторождения Хайыраканское.

При выполнении работы проба горелой породы подвергалась дроблению в щековой дробилке и просеивалась через сито 0,31 мм.

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].

При получении силикатного стенового материала неавтоклавного твердения сначала выявлено оптимальное содержание извести в составе смеси. В табл. 5.3 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/см³ при 10% вяжущего до 1,36 г/см³ - когда доля извести составляет 40 %. Установлено, что чем больше содержание

известии, тем прочнее получаемые изделия. Если предел прочности при сжатии образцов с содержанием 10% известии 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и частичной карбонизации гидроксида кальция с углекислым газом воздуха и образованием карбоната кальция CaCO_3 .

Таблица 5.3. Свойства образцов в зависимости от содержания известии (Р=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 5.4. 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. 5.4, 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/см³ 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 сближения. При этом, на начальном этапе из смеси удаляется воздух и наблюдается максимальный рост деформации 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. 5.5), что изделия подвергнутые тепловлажностной обработке при температуре 90-95 °С в течение 8 ч более плотные (объемная масса 1,66 г/см³) и прочные (27,4 МПа) по сравнению с аналогами затвердевших на воздухе и во влажной среде (над водой в эксикаторе).

Таблица 5.5. Свойства образцов в зависимости от условий твердения (P=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

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

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, 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 не только расширяет сырьевую базу для производства силикатных стеновых материалов, но и решает проблему утилизации отходов промышленности.

5.3. Легкий стеновой материал на основе золы

Практика показывает, что золошлаковые отходы успешно применяются для производства различных видов строительных материалов, в том числе стеновых материалов [27].

Необходимо отметить, что зола каждой ТЭЦ отличается химико-минералогическим составом и гранулометрией. Поэтому, при использовании каждой золы требуется подбор состава смеси и технологических параметров и режимов производства конкретного материала.

Целью данной работы является исследование возможности получения легкого стенового материала на основе местной золы-унос.

Работа выполнена по следующей методике. Высушенная до постоянной массы зола принята в качестве основного сырья. В качестве вяжущих веществ принята воздушная известь на основе хайыраканского известняка и строительный гипс. Содержание извести колебалось от 10 до 40 %, а строительного гипса 10 %.

Опытные образцы-цилиндрики диаметром и высотой изготовлены путем прессования при удельном давлении 25 МПа. Влажной смеси с водопотребностью 12 %.

Твердение образцов проводилось в разных условиях: на воздухе, во влажной среде (в эксикаторе над водой) и в среде

пара температурой 85°C в течение 8 ч. Испытание образцов с определением физико- механических свойств проводилось через 28 суток.

В таблице 5.6. приведены свойства образцов на основе золы, извести и 10 % строительного гипса изготовленных при давлении 25 МПа.

Таблица 5.6. Свойства образцов.

Состав смеси (зола:известь)	Объемная масса, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа		
		7 суток	14 суток	28 суток
90:10	1,17	2,1	3,8	5,4
80:20	1,21	3,4	5,1	7,6
70:30	1,25	5,1	7,2	10,2

Выявлено, что объемная масса образцов при содержании извести в пределах 10,20 и 30% равна 1,17; 1,21 и 1,25 г/см³ соответственно. Это свидетельствует о высокой пористости стенового материала на основе золы и извести. Если сравнивать с кирпичом, который имеет объемную массу 1,70-1,80 г/см³ и керамизито-бетоном ($\gamma_0=1,40-1,60$ г/см³), то объемная масса полученного золоматериала существенно меньше. Пониженная объемная масса обеспечивает низкую теплопроводность (в пределах 0,40-0,45 Вт/м·°C).

Прочность стенового материала на основе золы в зависимости от содержания извести и срока твердения колеблется в значительных пределах от 2,1 до 10,2 МПа. Высокую прочность имеют образцы на основе 30% извести и 10% строительного гипса, которые после 28 суток твердения показали прочность 10,2 МПа, что на уровне кирпича марки М100. Следует отметить, что в данном случае образцы подвергнуты тепловлажностной обработке и выдержаны во влажной среде.

Необходимо отметить, что для возведения стен 4-х этажных зданий достаточно прочность более 7,5 МПа. Поэтому, полученная прочность стенового материала на основе золы,

известки и гипса достаточна для применения в качестве стенового материала.

Водопоглощение стенового золоматериала с содержанием 30% равно 24,5%, что достаточно высокая величина с учетом высокой пористости самих изделий. Водостойкость золоизвесткового материала недостаточная, так как коэффициент размягчения равен 0,57.

Прочность материала на основе золы и известки обеспечивается силами поверхностного натяжения между твердыми частицами, обеспеченных за счет прессования и прочности известковой связки из гидрооксида кальция и низкоосновных гидросиликатов кальция, которые находятся в связке между твердыми компонентами смеси. Стекловатные аморфные частицы в виде микросфер реагируют с известью и образуют силикатные новообразования. В вещественном составе золоизвестковой смеси много компонентов, которые вступают в реакцию между собой и образуют новые соединения, обеспечивающие прочность затвердевшего материала на основе золы, известки и гипса.

При разработке состава смеси для получения стенового материала, необходимо 30% золы подвергнуть тонкому измельчению, чтобы обеспечить активный кремнеземистый компонент для связующего.

При использовании золы для производства стенового материала на основе минеральных вяжущих себестоимость продукции будет значительно меньше, чем в случае керамического кирпича и ячеистых бетонов, из-за готового тонкодисперсного состояния золы.

5.4. Пористый теплоизоляционный наполнитель из вскрышной породы угледобычи

Для Республики Тыва особую актуальность приобретает разработка эффективных теплоизоляционных материалов на основе местного сырья, так как в настоящее время в регионе отсутствует производство указанных материалов.

Из различных видов теплоизоляционных материалов, необходима организация производства пористого

теплоизоляционного гранулированного материала, что позволит решить проблему не только получения засыпного утеплителя, но и заполнителя для изготовления легких бетонов.

Раньше в 80-ые годы прошлого столетия в г. Кызыле работал завод керамзитового гравия, где выпускали круглые пористые гранулы с объемной массой 400-600 кг/м³ с температурой вспучивания 1220 °С. К сожалению, в годы перестройки и перехода к рыночной экономики, завод перестал существовать.

Опыт производства местного керамзитового гравия показал, что местные глинистые породы монтмориллонитовой основы, из-за низкого содержания органических веществ и засоренностью посторонними примесями, а также недостаточного содержания щелочных оксидов, характеризуются малоспекаемыми и керамическая масса при температурах 1200-1240 °С плохо вспучивается.

Поэтому, исследована возможность получения пористого теплоизоляционного материала в виде круглых гранул на основе вскрышных пород угледобычи в которых частично содержатся углистые вещества, на этом поставлена задача существенно понизить температуру вспучивания массы с подбором состава шихты на основе местных сырьевых материалов.

В качестве основного сырья принята аргиллитовая вскрышная порода Усть-Элегестского угольного разреза.

Для активации спекания керамической массы в состав шихты введена кальцинированная сода в количестве 10,15 и 20%.

Как газообразователь для создания пористой структуры гранул применен тонкомолотый известняк месторождения Хайыраканское.

При выполнении работы аргиллитовые вскрышные породы угледобычи и известняк измельчены в шаровой мельнице в течении 6 ч тонкостью помола не более 5% на сите №0,063. Затем смесь сырьевых материалов при необходимых соотношениях перемешивали в лабораторном смесителе в виде шаровой мельницы, что обеспечивает не только тщательное равномерное перемешивание, но и взаимное внедрение частиц

составляющих шихты. При подборе состава шихты содержание кальцинированной соды и измельченного известняка составляло 10-20 и 3-7% соответственно. Из полученных масс путем добавления воды получены массы влажностью 18%, из которых изготовлены гранулы диаметром 10-12 мм. После сушки, гранулы обжигались в лабораторной печи при температуре 900 °С с изотермической выдержкой 5 минут. При этом, гранулы сразу попадали в печь с рабочей температурой, где происходило расплавление поверхности и вспучивание гранул. Полученные гранулы в виде пористого заполнителя испытывали в соответствии с требованиями 9758-86. У полученных гранул определены объемная насыпная масса, водопоглощение и прочность.

В таблице 5.7. приведен шихтовой состав масс.

Таблица 5.7. Шихтовой состав

Наименование	Номера масс		
	1	2	3
Аргиллитовые породы	87	80	73
Кальцинированная сода	10	15	20
Измельченный известняк	3	5	7

Содержание кальцинированной соды, принятой как пламень, ограничивается в пределах 10-20%, так как данное сырье является привозным и дорогим. Кальцинированная сода позволяет расплавление масс при более низких температурах, чем в случае использования чистых аргиллитов с газообразователем. Уменьшение температуры вспучивания является важным экономическим показателем, так как энергозатраты при производстве керамзитового гравия достигают до 30% себестоимости продукции.

В результате выполненной работы выявлено, что именно добавка кальцинированной соды позволила уменьшить температуру обжига с 1220 °С до 900 °С, что обеспечивает значительное снижение энергозатрат.

В таблице 5.8. приведены свойства полученных теплоизоляционных гранул.

Таблица 5.8. свойства гранул

Составы	Объемная насыпная масса, кг/м ³	Водопоглощение, %	Предел прочности при сжатии, МПа
1	430	27	3,0
2	320	21	2,3
3	240	16	1,6

Как видно из таблицы 5.8, полученные гранулы по своим основным свойствам практически удовлетворяют требования ГОСТа на пористые заполнители. Как известно, объемная масса теплоизоляционных материалов должна быть менее 500 кг/м³. По этому показателю, гранулы соответствуют требованиям. По водопоглощению полученные гранулы меньше поглощают воду, чем керамзитовый гравий на основе глинистых пород, где данная характеристика в пределах 30-36%. Однако, прочность гранул на основе аргиллитовой породы и кальцинированной соды уступает прочности керамзитового гравия, который получен из глин. Прочность керамзитового гравия в пределах 2-5 МПа. В то же время, если применять в качестве утепляющей засыпки, то прочность полученных гранул достаточна для технологических нагрузок при устройстве крыши здания, где нагрузка возникает только от массы плотника, устроившего конструкции крыши.

Практика показывает, что при использовании мягкой минеральной ваты для утеплителя покрытия зданий, при хождении строителей в чердаке зданий для устройства крыши, вся минвата уплотняется и теряет свое функциональное назначение.

Получение гранул на основе аргиллитов и кальцинированной соды существенно отличается от спекания глинистых масс, содержащих выгорающие добавки в виде мазута, тонкомолотого угля, так как расплавление глинистой массы наступает только после 1200 °С и стабильность процесса вспучивания такой массы непостоянная.

В случае аргиллитов и кальцинированной соды, спекание и расплавление массы начинается при более низких температурах, после 800 °С. В зависимости от времени изотермической выдержки, при 900 °С начинается вспучивание масс с образованием пор.

Выявлено, что масса под номером 1, где содержание соды 10%, вспучивается после 15 мин выдержки при конечной температуре. Соответственно, объемная насыпная масса гранул больше.

Более интенсивное спекание и вспучивание имеет масса №3, где содержание соды 20%. Это свидетельствует о том, что чем больше содержание щелочных оксидов в массе, тем быстрее и интенсивнее протекают процессы спекания и вспучивания массы. Кальцинированная сода при обжиге разлагается с образованием оксида натрия, который является активным плавнем.

Вспучивание масс происходит в результате разложения тонкомолотого известняка после 850 °С. Давление накопившихся газов CO_2 при уменьшении вязкости расплавленной массы вызывает вспучивание гранул.

Таким образом, на основе аргиллитовых вскрышных пород угледобычи и кальцинированной соды с применением хайыраканского известняка получен круглый теплоизоляционный материал в виде пористого заполнителя, который применяется в качестве засыпного утеплителя и заполнителя для производства легкого бетона, что расширяет ассортимент местных строительных материалов, а также решает важные социально-экономические проблемы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие различных отраслей народного хозяйства требует разработки минерального сырья в огромном количестве, где требуемый продукт занимает незначительный объем и основная масса полезных ископаемых направляется в отвалы. Многие промышленные предприятия вывозят попутные продукты в отвалы, не задумываясь об их рациональной переработке и использовании, не проявляют активность.

В последнее время в развитых странах и регионах, все большее значение придается комплексной переработке минерального сырья, утилизации отходов промышленности и охране окружающей среды.

При современных темпах развития промышленного производства создание и освоение ресурсосберегающих технологических процессов комплексной переработки сырья становятся узловыми вопросами экономики.

Анализ имеющихся минеральных отходов промышленности или попутных продуктов предприятий Республики Тыва показывает, что их объемы оцениваются как многотоннажные и все они не утилизируются и не применяются для дальнейшей переработки.

Причиной такого положения являются малоизученность свойств попутных продуктов и не заинтересованность предприятий в дальнейшем их использовании.

Многие местные попутные продукты промышленности, особенно вскрышные породы угледобычи, по своим химико-минералогическим свойствам являются техногенным минеральным сырьем, как сырьевые материалы для производства различных продуктов, в первую очередь строительных материалов.

Использование попутных продуктов дает преимущества и основному производству за счет снижения расходов, связанных с транспортировкой отходов и их содержанием. Применение переработанных попутных продуктов исключает технологические процессы, такие как добыча, транспортировка и подготовка сырья.

В дальнейшем для утилизации и использования попутных продуктов промышленности, а также снижения экологического ущерба, необходимо составить кадастр всех отходов промышленности республики. Кадастр должен содержать полную информацию о химико-минералогическом составе, агрегатном состоянии, технических условиях образования, годовом объеме выхода попутных продуктов и обязательно санитарно-гигиенические характеристики (радиоактивность и канцерогенности) каждого отхода производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Теличенко В.И., Орешкин Д.В. Материаловедческие аспекты геоэкологической и экологической безопасности в строительстве // Экология урбанизированных территорий. 2015:№2. С.31-33.Текст: непосредственный.
2. Боженков П.И., Глибина И.В., Григорьев Б.А. Строительная керамика из побочных продуктов промышленности. – М.: Стройиздат, 1986. -136с. Текст: непосредственный.
3. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение. – М.: Выс. школа, 2003. – 701 с. Текст: непосредственный.
4. Стороженко Г.И., Столбоушкин А.Ю. Переработка углистых аргиллитов для получения керамического сырья. /Строительные материалы. – 2015. № 8. С. 50-53. Текст: непосредственный.
4. Ицкович С.М., Боженков Ю.М. Технология заполнителей бетона. – М.: Выс.школа. 1991. – 272 с. Текст: непосредственный.
5. Кара-сал Б.К., Сапелкина Т.В. Физико-механические свойства вскрышных пород угледобычи Тувы. // Естественные и технические науки. – 2018. № 2. – С. 131-134.Текст: непосредственный.
6. Фомина Е.В., Строкова Ю.В. Влияние механоактивации на размерные параметры алюмосиликатных пород. // Строительные материала. – 2014. - № 10. С. 28-30. Текст: непосредственный.
7. Корнилов А.В., Лычина Т.З. Состояние тонкодисперсных материалов для производства керамических изделий. // Строительные материалы. – 2009. - № 4. С. 11-13. Текст: непосредственный.
8. Дмитриев П.П. Известковая активация природных минеральных веществ. Ташкент: Издательство ФАН, 1985. 188 с. Текст: непосредственный.
9. Сапелкина Т.В., Кара-сал Б.К. Гидравлическая и адсорбционная активность вскрышных пород угледобычи Тувы. // Фундаментальные исследования. – 2018. - № 9. – С. 7-11. Текст: непосредственный.
10. Кара-сал Б.К., Чюдюк С.А. Оценка химико-минералогических составов вскрышных пород угледобычи

Туву. // Естественные науки. – 2017. - №12. – с. 336-342. Текст: непосредственный.

11. Посыпайло В.И. Химические методы анализа. М.: Высш. школа. – 1989. – 448 с. Текст: непосредственный.

12. Кара-сал Б.К., Сапелкина Т.В. Оценка химико-минералогических составов вскрышных пород угледобычи Тувы как сырья для производства керамических стеновых материалов // Естественные и технические науки. - №12. – 2017г. – с. 336-342. Текст: непосредственный.

13. Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. – М.: ГЕОС. – 2013. – 576 с. Текст: непосредственный.

14. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: высш. школа. – 1981- 335с.Текст: непосредственный.

15. Котляр А.В. Технологические свойства аргиллитоподобных глин при производстве клинкерного кирпича.// Вестник ТГАСУ. - №2 – 2016.- с.164-170. Текст: непосредственный.

16. Августиник А.И. Керамика. Л.: Стройиздат, - 1975. – 574 с.

17. Мороз И.И. Технология строительной керамики. – Киев; Высшая школа, 1982. – 416 с. Текст: непосредственный.

18. Кара-Сал Б.К. Использование глинистых пород Тувы для производства керамических изделий.// Строительные материалы. – 2103. - № 11. – с. 43-45.

19. Книгина Г.И. Строительные материалы из горелых пород / Г.И. Книгина. – Москва: Стройиздат, 1966. – 297 с.Текст: непосредственный.

20. Худяков Л.И., Залуцкий А.В. Использование золошлаковых отходов тепловых электростанций // XXIвек. Техносферная безопасность. – 2019. - № 4. – С.375-391. Текст: непосредственный.

21. Шоева Т.Е., Каминский Ю.Д. Механические технологии получения строительных материалов из золошлаковых отвалов Кызылской ТЭЦ – Новосибирск.: НГАСУ (Сибстрин). – 2016. – 104 с.Текст: непосредственный.

22. Овчаренко Г.И. Цеолиты в строительных материалах / Г.И.Овчаренко, В.Л. Свиридов, Л.К. Казанцева – Барнаул: Издательство Акт ГТУ – 200 – 320 с.Текст: непосредственный.

23. Кара-сал Б.К. Улучшение формуемости керамической массы из грубодисперсного глинистого сырья введением цеолитсодержащей породы / Б.К. Кара-сал, Э.А. Кучерова, Д.Х.Сат // Изв. вузов. Строительство – 2016 - №3 – с. 24-30.Текст: непосредственный.
24. Кара-сал Б.К. Полевошпатцеолитовая порода как сырье для изготовления керамических стеновых материалов / Б.К. Кара-сал, Ш.В. Серен, Д.С.Монгуш // Изв. вузов. Строительство – 2015 - №2 – с. 37-44.Текст: непосредственный.
25. Кара-сал Б.К. Получение керамического стенового материала из вскрышных пород угледобычи / Б.К. Кара-сал, Т.В. Сапелкина // Естественные и технические науки. – 2016 - №3 – с. 24-30.Текст: непосредственный.
26. Кара-сал Б.К. Получение силикатного стенового материала на основе вскрышной горелой породы угледобычи на примере месторождений Республики Тыва / Б.К. Кара-сал, Т.В. Сапелкина // Успехи современного естествознания – 2019 - №8 – с. 67-72.Текст: непосредственный.
27. Пантемев В.Г. Состав и свойства золы и шлака ТЭС. / В.Г. Пантемев. – Ленинград: Энергоатом издат. Ленинград.отделение. – 1985 – 288 с. Текст: непосредственный.

Научное издание

**МИНЕРАЛЬНЫЕ ПОПУТНЫЕ ПРОДУКТЫ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ ТУВЫ**

Монография

Кара-сал Борис Комбуй-оолович

Редактор Е.К. Сенди
Дизайн обложки К.К. Сарыглар

Сдано в набор: 01.12.2020 Подписано в печать: 29.12.2020
Формат 60х84 **1/16**. Бумага офсетная
Физ. печ.л. 6,9. Усл. печ.л. 6,2 Заказ № 1664. Тираж 500 экз.

667000, г. Кызыл, ул. Ленина, 36
Тувинский государственный университет
Издательство ТувГУ